

N^o D'ORDRE :
142

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RAYMOND AMIOT

Chargé de cours complémentaire à la Faculté des Sciences de Dijon

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES
D'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1939, devant la Commission d'examen

Président : M. L. MEUNIER.

Examineurs : } MM. G. DÉJARDIN.
M. AUMÉRAS.

DIJON

IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT

15, Rue Bossuet, 15

CONTRIBUTION
à l'étude des phénomènes d'adsorption
en phase liquide



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE :

142

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RAYMOND AMIOT

Chargé de cours complémentaire à la Faculté des Sciences de Dijon

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES
D'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1939, devant la Commission d'examen

Président : M. L. MEUNIER.

Examineurs : { MM. G. DÉJARDIN.
M. AUMÉRAS.

DIJON

IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT

15, Rue Bossuet, 15

UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, *, **, U I., †.

Doyen

M. DOUIN, *, **, U I.

Assesseur

M. VANEY, *, U I., †.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, U I.
RIGOLLOT, *, U I.
COUTURIER, *, U I., †.

Professeurs

MM. DULAC, *, U I., *Calcul différentiel et intégral.*
DOUIN, *, **, U I., *Botanique.*
MEUNIER, O. *, U I., *Chimie industrielle.*
SIRE, *, U I., †, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
VANEY, *, U I., †, *Zoologie.*
CARDOT, *, U I., *Physiologie générale.*
ROMAN, *, U I., *Géologie.*
LOCQUIN, *, U I., *Chimie générale.*
LONGCHAMBON, *, **, U I., †, *Minéralogie.*
DÉJARDIN, *, U I., *Physique générale.*
SOLLAUD, U I., *Zoologie.*
THIBAUD, U A., *Physique expérimentale.*
LEMARCHANDS, *, U I., *Chimie appliquée.*
EYRAUD, U I., *Mathématiques.*
FROMAGEOT, U A., *Chimie biologique.*
AUMÉRAS, U A., *Chimie physique.*

Maitres de conférences et chargés de cours

MM. DŒUVRE, U I., *Chimie organique.*
PRETTRE, *Chimie.*
KUHNER, *Botanique.*
LAVAL, *Minéralogie.*

Maitres de conférences adjoints

M. BONNET, *, U I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de cours complémentaires

M^{lle} BACHRACH, U I., *Physiologie.*
MM. DUFAY, U I., *Astronomie et Physique supérieure.*
VIRET, U I., *Etude des roches.*
RANSON, *Géométrie supérieure.*
TRONCHET, U A., *Botanique.*
MAYET, *, U I., †, *Anthropologie.*
PELOSSE, U I., *Sériciculture.*
DARESTE DE LA CHAVANNE, U I., *Géographie physique.*
SEYEWETZ, *, U I., *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

M. ROUX, U A.



A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A M. LE PROFESSEUR MEUNIER,

Directeur de l'École
de Chimie industrielle de Lyon

hommage de profonde gratitude.

A M. LE PROFESSEUR BOUTARIC,
Membre de l'Académie d'Agriculture.

*En témoignage d'affectueuse
reconnaissance pour les conseils
qu'il n'a cessé de nous prodiguer
au cours de nos recherches.*

CHAPITRE PREMIER

I N T R O D U C T I O N

§ 1. — *Définitions relatives aux phénomènes d'adsorption*

Lorsque la surface d'un corps solide en contact avec une substance dissoute est le siège d'une accumulation partielle des molécules dissoutes sans qu'aucune réaction chimique entre en jeu, on dit que le solide possède la propriété d'adsorber la substance dissoute. On donne à ce phénomène superficiel le nom d'*adsorption*.

L'expérience montre que, à partir de l'instant où le solide est plongé dans la solution, la concentration de la substance dissoute va en diminuant, mais atteint, après une durée de contact généralement assez brève¹, une limite qui correspond à une valeur bien déterminée de la quantité de substance adsorbée ; on dit que l'équilibre d'adsorption est établi, les deux facteurs de l'équilibre étant la concentration y de la substance adsorbable rapportée à l'unité de surface du corps adsorbant et la concentration x de la même substance au sein de la solution.

Toute modification ultérieure apportée soit à la grandeur de la surface du solide, soit à la concentration de la solution entraîne l'établissement d'un nouvel état d'équilibre, c'est-à-dire une nouvelle répartition dans le solvant et à la surface du corps solide des molécules de la substance adsorbable. Envisagé de ce point

1. R. MARC, *Zeits. Elektrochem.*, 1914, t. 20, p. 515. — G. SIMONIN. Thèse, Lyon, 1928, p. 20. — H. FREUNDLICH, *Kapillarchemie*, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1930, t. 1, p. 241. — L.-E. SWEARINGEN et B.-N. DICKINSON, *Journ. of Physic. Chemistry*, 1932, t. 36, p. 534.

de vue le processus de l'adsorption doit être considéré comme un phénomène d'équilibre réversible¹.

On appelle isotherme d'adsorption la courbe qui, à une température donnée, représente les variations de y en fonction de x .

Un certain nombre de recherches expérimentales sur les phénomènes d'adsorption ont été faites notamment par Bancelin² en étudiant des corps adsorbants dont la surface paraissait bien définie et d'une évaluation relativement aisée (lamelles de verre, billes de verre, etc...), mais on utilise le plus souvent des corps adsorbants réduits à l'état de poudres très fines ou plutôt des corps pulvérulents poreux qui, sous un faible volume, présentent une surface considérable susceptible de fixer en quantité notable la substance dissoute. Si ces corps sont homogènes, leur surface est proportionnelle à leur masse, et, comme aucune méthode ne permet d'évaluer cette surface avec certitude³, on appelle habituellement concentration de la substance sur l'adsorbant la quantité s de substance adsorbée rapportée à l'unité de masse du corps adsorbant.

§ 2. — Caractères généraux de l'adsorption

Le caractère essentiel des phénomènes d'adsorption réside en ce que la substance dissoute ne se partage pas entre le corps adsorbant et le solvant suivant un rapport invariable, comme il arrive pour les phénomènes de simple dissolution : le rapport s/x des concentrations de la substance sur l'adsorbant et dans la solution a une valeur d'autant plus élevée que la concentration x est plus faible ; il décroît rapidement lorsque x augmente et tend vers 0.

Autrement dit, la proportion de substance adsorbée est beaucoup plus grande aux faibles concentrations qu'aux fortes concentrations. Cette particularité, comme l'ont fait remarquer Duclaux⁴ et Dubrisay⁵, explique pourquoi il est si difficile d'obtenir une

1. H. FREUNDLICH, *loc. cit.*, p. 247. — H.-R. KRUYT, *Les colloïdes*, Lib. Alcan, Paris, 1933, p. 37.

2. BANCELIN, Thèse, Paris, 1924.

3. A. TRAVERS, *L'adsorption en phase gazeuse*, Cours-conférences de la Maison de la chimie, n° 137, p. 3.

4. DUCLAUX, *Les colloïdes*, Gauthier-Villars, Paris, 1920, p. 147.

5. DUBRISAY, *Phénom. colloïdaux*, Collec. Armand-Collin, Paris, 1936, p. 90.

surface adsorbante exempte de toute impureté ou de régénérer intégralement un adsorbant usagé.

§ 3. — *Complexité de l'étude du phénomène*

Toute surface adsorbante et surtout celle des corps poreux est toujours plus ou moins souillée par des impuretés qu'il est très difficile d'éliminer en totalité. Ces impuretés peuvent être naturelles ou provenir des agents chimiques qui ont été utilisés pour préparer le corps adsorbant ; elles peuvent aussi être constituées par des gaz de l'atmosphère, notamment par le gaz carbonique. Certaines de ces impuretés fixées par adsorption ne peuvent être, comme nous l'avons indiqué, éliminées entièrement et agissent sur toute adsorption ultérieure soit en activant celle-ci par suite d'un phénomène encore mal connu analogue aux phénomènes de catalyse, soit en la réduisant par suite de leur propre adsorption. Pour ces raisons, il existe d'un mémoire à l'autre des différences parfois considérables entre les résultats obtenus dans des conditions en apparence identiques.

D'autre part les mesures présentent toujours d'assez grandes difficultés surtout aux très faibles concentrations pour lesquelles l'étude précise de la composition du milieu sur lequel porte l'adsorption n'est accessible que par un petit nombre de techniques délicates et aussi aux très fortes concentrations qui ne sont que modifiées d'une manière à peu près insensible par le jeu même de l'adsorption ¹.

§ 4. — *Principales formules d'adsorption*

Étant donnée une substance dissoute en contact avec un corps adsorbant, si l'on représente graphiquement les variations de la concentration s de la substance sur l'adsorbant en fonction de la concentration x que possède la substance dans la solution, on constate que s croît avec x d'abord rapidement puis de moins

1. Un travail récent de M. DOBINE (*C.-R.*, 1937, t. 205, p. 1388 ; 1938, t. 206, p. 430) sur l'adsorption par le charbon de l'acide acétique en solution aqueuse fait ressortir les difficultés de l'étude de l'adsorption aux concentrations très élevées.

en moins vite, mais, alors que dans certains cas la concentration s sur l'adsorbant semble augmenter de plus en plus avec x , dans d'autres cas, elle semble au contraire tendre vers une limite comme si les molécules adsorbées finissaient pas saturer la surface du corps adsorbant. Aussi, aucune des formes attribuées à la fonction

$$s = f(x)$$

établies soit à partir de considérations théoriques, soit empiriquement, ne semblent jusqu'ici pouvoir être considérées comme absolument générales.

1° Gibbs a établi une relation entre les phénomènes d'adsorption se produisant à la surface libre d'une solution et la variation de la tension superficielle σ en fonction de la concentration x . Pour une substance non ionisée.

$$s = - \frac{x}{RT} \cdot \frac{\delta \sigma}{\delta x}$$

R désignant la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Cette relation est encore valable dans le cas où la solution est en contact avec un liquide non miscible, σ désignant alors la tension interfaciale entre la solution et le liquide.

La formule de Gibbs a été établie dans le cas de fluides présentant une surface modifiable réversiblement ; certains auteurs ont pensé que cette formule pourrait être étendue à l'adsorption sur les solides bien que peut-être cette généralisation paraisse un peu aléatoire.

Tout ce qu'on peut remarquer, c'est que, dans un certain nombre de cas, les corps très tensio-actifs qui sont fortement adsorbés à la surface de l'eau le sont également à la surface des corps solides immergés dans une solution aqueuse.

2° Freundlich a proposé une relation purement empirique :

$$s = ax^m \quad (m < 1)$$

indiquant que s doit croître indéfiniment avec x sans qu'il y ait jamais saturation du corps adsorbant.

On vérifie généralement cette relation en la mettant sous la forme logarithmique

$$\log s = m \log x + \log a$$

Les variations de $\log s$ en fonction de $\log x$ peuvent être représentées sur un graphique par une droite de coefficient angulaire m et d'ordonnée à l'origine $\log a$.

3° D'après Langmuir¹ les forces qui interviennent dans l'adsorption seraient analogues à celles qui interviennent dans les réactions chimiques. Il existerait à la surface du corps adsorbant des centres d'attraction où viendraient se fixer les molécules adsorbées. L'équilibre d'adsorption serait un équilibre d'ordre statistique réalisé lorsque la vitesse de fixation des molécules adsorbées serait égale à leur vitesse de réémission.

Langmuir a initialement établi sa relation dans le cas de l'adsorption des gaz ; J. Perrin² par un raisonnement simple l'a étendue aux solutions en sorte que la formule indiquée par Langmuir peut, lorsqu'on l'applique aux solutions, être désignée sous le nom de relation de Langmuir-Perrin.

Langmuir³ et Harkins⁴ ont fourni une interprétation d'ordre physique de l'adsorption dans le cas de molécules polaires qui s'orienteraient à la surface du corps adsorbant de manière que vienne au contact de celui-ci l'extrémité de la chaîne hydrocarbonée qui présente pour lui la plus grande affinité.

Comme nous aurons au cours de ce travail à envisager longuement cette formule, il nous a paru intéressant d'en donner ici une démonstration et de signaler les divers modes possibles de vérification d'après un travail récent de A. Boutaric⁵.

§ 5. — *Etablissement de la formule de Langmuir-Perrin et d'une formule plus générale*

1° *Cas de molécules simples se fixant sur un corps adsorbant ne renfermant qu'une seule sorte de centres actifs.* — Supposons qu'un centre actif C du corps adsorbant puisse s'unir avec une seule molécule de la substance dissoute X de manière à fournir une réaction réversible



1. I. LANGMUIR, *The Physic. Review*, 1916, 2^e série, t. 8, p. 149 ; — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, t. 38, p. 2221 ; 1917, t. 39, p. 1885 ; 1918, t. 40, p. 1361.

2. J. PERRIN, *J. de Chimie phys.*, 1923, t. 20, p. 508.

3. I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 1848.

4. W. D. HARKINS, F. E. BROWN et E. C. H. DAVIES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 354 ; 1917, t. 39, p. 541.

5. A. BOUTARIC, *Journ. de Chim. phys.*, 1938, t. 35, p. 158.

Il s'établit un équilibre entre : 1° le constituant C et le produit de fixation CX ; 2° le constituant X qui reste à l'état dissous.

Désignons par c le nombre de centres actifs par unité de surface de la phase solide, par y le nombre de molécules du constituant X qui sont fixées sur l'unité de surface de l'adsorbant, par x la concentration du constituant X dans la solution.

La concentration des centres actifs demeurés libres est :

$$c - y$$

En admettant que la loi d'action des masses s'applique à l'équilibre ainsi réalisé, on obtient :

$$\frac{y}{(c - y) x} = k$$

c'est-à-dire :

$$y = \frac{c k x}{1 + k x}$$

Le nombre s des molécules du constituant X qui sont fixées sur l'unité de masse du corps adsorbant est égale à σy , σ désignant la surface spécifique du corps adsorbant :

$$(1) \quad s = \frac{\sigma c k x}{1 + k x} = \frac{\gamma k x}{1 + k x}$$

γ désignant le nombre de centres actifs par unité de masse du corps adsorbant c'est-à-dire le nombre maximum de molécules susceptibles d'être fixées par unité de masse du corps adsorbant. La formule (1) ainsi obtenue est celle de Langmuir-Perrin.

S'il arrive qu'une molécule du corps adsorbé, tout en n'étant liée qu'à un seul centre actif de l'adsorbant, occupe la place de n centres actifs, tout se passe comme si la concentration des centres actifs demeurés libres après l'adsorption de y molécules était

$$c - ny$$

et l'équilibre d'adsorption est régi par l'équation :

$$(2) \quad s = \frac{\gamma k x}{1 + n k x}$$

On aboutit à une relation ayant une forme tout à fait analogue à celle de la relation (1) et dans laquelle γ garde la même signification.

L'équation (1) peut être écrite sous diverses formes qui se prê-

tent à des vérifications graphiques particulièrement simples, les tracés auxquels on est conduit étant tous rectilignes.

a) Elle peut s'écrire :
$$\frac{1}{s} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{k\gamma} \cdot \frac{1}{x}$$

Si l'on représente $1/s$ en fonction de $1/x$, les points figuratifs se disposent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine fournit l'inverse $1/\gamma$ de la concentration maximum que peut atteindre la concentration sur le corps adsorbant pour une concentration infinie de la solution et dont le coefficient angulaire fait connaître la valeur de $1/k\gamma$: il est facile d'en déduire la valeur du coefficient k mesurant, dans les conditions où on l'examine, l'affinité des molécules actives du corps adsorbant pour la substance adsorbable.

b) L'équation (1) peut encore s'écrire :

$$\frac{x}{s} = \frac{1}{k\gamma} + \frac{x}{\gamma}$$

Si l'on représente x/s en fonction de x , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et le coefficient angulaire permettent de calculer les valeurs des coefficients γ et k intervenant dans la formule d'adsorption.

c) On peut aussi mettre l'équation (1) sous la forme :

$$\frac{s}{x} = k\gamma - ks$$

Si l'on représente s/x en fonction de s on obtient encore une droite dont le coefficient angulaire fournit la valeur de k et qui coupe l'axe des s en un point d'abscisse égale à γ .

d) Lorsque la valeur de γ a pu être déterminée par des expériences préalables, il peut être indiqué, aussi bien dans le cas de la formule (1) que de la formule (2), d'envisager le quotient γ/s qui a pour expression :

(1 bis)
$$\frac{\gamma}{s} = 1 + \frac{1}{kx}$$

(2 bis)
$$\frac{\gamma}{s} = n + \frac{1}{kx}$$

Les tracés obtenus en représentant les valeurs de γ/s en fonction de $1/x$ doivent être assimilables à des droites ayant un coefficient angulaire égal à $1/k$ et une ordonnée à l'origine égale à 1 ou à n ,

suivant que chaque molécule fixée occupe la place d'une ou de n molécules actives de la surface adsorbante.

2° *Cas où les molécules du corps adsorbé sont complexes. Formule générale d'adsorption.* — Supposons que chaque molécule du corps adsorbé neutralise n centres actifs à la surface du corps adsorbant :



En admettant que la réaction précédente polymoléculaire est d'ordre μ en ce qui concerne le constituant C et le composé d'adsorption $C^n X$ l'équation d'équilibre sera de la forme :

$$\frac{y^\mu}{(c - ny)^\mu} = K x$$

y , c et x ayant les significations déjà indiquées, d'où l'on tire en posant :

$$\begin{aligned} K^{1/\mu} &= k \quad \text{et} \quad 1/\mu = m \\ y &= k (c - n y) x^m \\ y &= \frac{k c x^m}{1 + k n x^m} \end{aligned}$$

Le nombre s des molécules du constituant X qui sont fixées sur l'unité de masse du corps adsorbant est égal à σy , σ désignant la surface spécifique du corps adsorbant :

$$(3) \quad s = \frac{\sigma c k x^m}{1 + k n x^m} = \frac{\gamma k x^m}{1 + k n x^m}$$

soit en posant $\gamma k = M$ et $k n = N$

$$s = \frac{M x^m}{1 + N x^m}$$

Cette formule, dans laquelle m désigne un nombre inférieur à l'unité, a été indiquée antérieurement par Chakravarti et Dhar ¹. Elle se rapproche de la formule de Freundlich avec laquelle elle se confond pour de très faibles valeurs de x et avec laquelle elle s'identifie pour $k n = 0$; elle se rapproche également de la formule de Langmuir-Perrin avec laquelle elle s'identifie pour $m = 1$, elle implique d'ailleurs, comme cette dernière, l'existence d'une limite

1. M. N. CHAKRAVARTI et N.-R. DHAR, *Koll. Zeitsch.*, 1927, t. 43, p. 377 ; 1928, t. 45, p. 12.

de l'adsorption. En vertu de ces considérations, la formule de Chakravarti et Dhar peut, semble-t-il, être regardée comme une formule plus générale que les précédentes ; à cause de ses analogies avec la formule de Langmuir-Perrin, nous l'utiliserons sous le nom de formule de Langmuir-Perrin généralisée.

Pour la vérifier, il suffit de remarquer que, pour de très faibles valeurs de x , elle donne sensiblement :

$$s = M x^m$$

c'est-à-dire $\log s = \log M + m \log x$

En représentant graphiquement les valeurs expérimentales de $\log s$ en fonction de $\log x$, pour de très faibles valeurs de x , on obtient une droite dont le coefficient angulaire fait connaître m et l'ordonnée à l'origine $\log M$. D'autre part, la formule précédente peut, par une transformation analogue à celle utilisée pour la formule de Langmuir-Perrin, être mise sous la forme :

$$\frac{1}{s} = \frac{N}{M} + \frac{1}{M x^m} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{s} = \frac{n}{\gamma} + \frac{1}{k \gamma} \cdot \frac{1}{x^m}$$

Ayant déterminé la valeur de m on peut donc vérifier la formule en portant sur un graphique $1/x^m$ en abscisses et $1/s$ en ordonnées, le coefficient angulaire de la droite ainsi obtenue fournit la valeur de $1/M$ et l'ordonnée à l'origine fait connaître la valeur de N/M .

Si les valeurs de x dont on dispose sont toutes trop élevées pour permettre une détermination directe du coefficient m , on peut procéder d'une manière différente en remarquant que la formule de Langmuir-Perrin généralisée peut s'écrire :

$$(4) \quad \log \frac{s}{M/N - s} = m \log x + \log N$$

En portant en abscisses les valeurs de $1/x$ et en ordonnées celles de $1/s$ on obtient une courbe dont l'ordonnée à l'origine fournit une valeur approchée de N/M . Il est dès lors facile de calculer à l'aide de la formule (4) une valeur approchée m_0 du coefficient m .

En donnant à m diverses valeurs voisines de m_0 et représentant les variations de $1/s$ en fonction de $1/x^m$, on finit par obtenir, pour une certaine valeur de m , un tracé rectiligne qui fournit la vérification de la formule.

§ 6. — *Remarque sur les formules précédentes*

On peut se rendre compte des différences entre la signification théorique des formules précédentes par la comparaison des rapports $\frac{ds}{s}$ qui ont pour expression :

$$\frac{ds}{s} = \frac{m dx}{x} \quad \text{formule de Freundlich.}$$

$$\frac{ds}{s} = \frac{1}{k\gamma} \cdot \frac{s}{x} \cdot \frac{dx}{x} = \frac{1}{1+kx} \cdot \frac{dx}{x} \quad \text{formule de Langmuir.}$$

$$\frac{ds}{s} = \frac{m}{M} \cdot \frac{s}{x^m} \cdot \frac{dx}{x} = m \frac{1}{1+Nx^m} \cdot \frac{dx}{x} \quad \text{formule de Langmuir-Perrin généralisée.}$$

On voit que, d'après la formule de Freundlich, l'accroissement relatif $\frac{ds}{s}$ de la concentration d'adsorption produit par une augmentation relative $\frac{dx}{x}$ de la concentration de la solution serait proportionnel à cette augmentation. D'après les autres formules, il n'y aurait pas proportionnalité entre $\frac{ds}{s}$ et $\frac{dx}{x}$, le facteur de proportionnalité m de la formule de Freundlich étant remplacé par une fonction décroissante de x plus ou moins complexe.

§ 7. — *Objet du présent travail*

Nos recherches ont été consacrées à l'étude de l'adsorption exercée par le charbon animal dans des solutions aqueuses renfermant diverses substances dissoutes.

1° Nous avons tout d'abord étudié les phénomènes d'adsorption portant sur une seule substance adsorbable en vue de confronter les résultats expérimentaux avec les diverses formules d'adsorption qui ont été préconisées. Ces recherches nous ont permis également d'obtenir quelques indications relativement à l'influence que la structure moléculaire de la substance dissoute exerce sur son adsorption.

2° Nous avons ensuite envisagé les phénomènes d'adsorption présentés par des solutions comportant deux constituants adsor-

lables, en vue d'étudier expérimentalement et théoriquement comment l'adsorption de chacun des constituants est modifiée par la présence de l'autre et quelles sont les formules qui permettent de rendre compte quantitativement de ces phénomènes complexes. Il y avait là tout un domaine jusqu'ici assez peu exploré par les divers chercheurs qui se sont consacrés à l'étude de l'adsorption et qu'il nous a paru intéressant d'envisager dans l'espoir que notre modeste contribution pourra constituer le point de départ de nouvelles recherches.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à M. le professeur Meunier qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse.

Nous remercions affectueusement M. le professeur Boutaric pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de nos recherches.

Nous prions MM. les professeurs Déjardin et Auméras qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de notre thèse, de trouver ici l'expression de notre vive gratitude.

CHAPITRE II

Méthodes générales utilisées pour l'étude expérimentale de l'adsorption en phase liquide

§ 8. — *Considérations générales*

Dans l'étude expérimentale de l'adsorption exercée par un corps adsorbant sur une substance dissoute, nous nous sommes proposé de déterminer, pour diverses valeurs de la concentration initiale x_0 de la substance adsorbable, les valeurs de la concentration résiduelle x après que l'équilibre d'adsorption est établi ou, ce qui revient au même, l'abaissement de concentration $x_0 - x$ provoqué par l'adsorption. Connaissant $x_0 - x$ on obtient aisément la concentration s de la substance sur le corps adsorbant. Si les concentrations x_0 et x sont exprimées en millimol. g. par litre de solution, et si m désigne en grammes la masse du corps adsorbant plongé dans un volume de solution égal à v cm³, la valeur de s en millimol. g. par gramme d'adsorbant est donnée par la relation

$$s = \frac{(x_0 - x) v}{1000 m}$$

Les mesures relatives aux phénomènes d'adsorption se ramènent donc à des dosages de solutions qui peuvent être effectués par voie physique ou par voie chimique. Afin d'unifier et de simplifier les mesures, nous avons eu recours à une méthode physique de dosage susceptible d'être utilisée quelle que soit la nature de la substance dissoute. Cette méthode repose sur la mesure des indices de réfrac-

tion ; elle a été utilisée pour l'étude de l'adsorption par quelques auteurs, notamment par E. Berl et E. Wachendorff ¹.

Bien que les variations de l'indice de réfraction en fonction de la concentration soient très faibles (de l'ordre de 0,0001 pour une variation de concentration de 1 g. par litre de solution) elles peuvent cependant être évaluées avec précision grâce à l'emploi d'un réfractomètre interférentiel.

Nous avons contrôlé les résultats obtenus par la méthode réfractométrique au moyen d'autres méthodes d'analyse (analyse chimique, analyse capillaire, analyse conductimétrique). L'emploi de telles méthodes associées à la méthode réfractométrique était d'ailleurs indispensable dans les recherches faites sur l'adsorption de solutions comportant au moins deux constituants adsorbables.

§ 9. — Méthode réfractométrique

1. *Dispositif utilisé.* — Nous avons effectué les mesures réfractométriques au moyen d'un réfractomètre interférentiel de Zeiss ² dont le principe est identique à celui indiqué autrefois par lord Rayleigh ³.

Dans cet appareil, le dispositif producteur de franges d'interférence est constitué par un diaphragme percé de deux fentes verticales F_1 et F_2 identiques, sur lequel un collimateur envoie un faisceau lumineux de rayons parallèles ; les faisceaux lumineux transmis par les fentes sont ensuite reçus sur l'objectif d'une lunette dans le plan focal de laquelle ils viennent interférer, en formant un système de franges que l'on observe à travers l'oculaire de la lunette. En lumière blanche (c'est-à-dire dans les conditions d'emploi de l'appareil), les franges sont nettement irisées à l'exception de la frange centrale brillante et des deux franges sombres qui encadrent celle-ci. Les deux franges sombres qu'il est facile de reconnaître permettent de repérer le système dans l'espace. Si, normalement aux rayons lumineux issus du collimateur, l'on dispose deux cuves

1. E. BERL et E. WACHENDORFF, *Koll. Zeits.*, 1925, *Ergänzungsband zu B.* 36, p. 37.

2. F. LOWE, *Zeits. für Instrumentenkunde*, 1910, t. 30, p. 321 ; — *Physik. Zeits.*, 1910, n° 23, p. 1047.

3. Lord RAYLEIGH, *Proc. Roy. Soc.*, 1896, t. 59, p. 201.

en verre A_1 et A_2 , identiques, remplies d'un même liquide, de façon que la partie S_1 du faisceau lumineux qui parvient à la fente F_1 traverse la cuve A_1 , l'autre partie S_2 parvenant à la fente F_2 après avoir traversé la cuve A_2 , on n'observe aucun déplacement du système de franges. Dans ce cas l'interposition des cuves n'a eu pour effet que d'augmenter de la même longueur le trajet optique parcouru par chacun des faisceaux lumineux. Il n'en est plus ainsi lorsque les deux cuves renferment des milieux d'indice différent.

En désignant par Δn la différence d'indice, les deux faisceaux acquièrent après avoir traversé les cuves d'épaisseur e un retard optique $e \Delta n$ qui peut être annulé au moyen d'un compensateur¹. Lorsque le retard optique entre les deux faisceaux est annulé, les franges sont ramenées à leur position primitive qui est repérée par rapport à un système de franges fixes : la mesure consiste à amener les deux franges noires mobiles exactement dans le prolongement des franges noires fixes.

En réalité, les faisceaux lumineux après avoir traversé les cuves et le compensateur sont réfléchis par un miroir perpendiculaire à leur direction et ne viennent converger dans la lunette qu'après avoir traversé à nouveau les cuves et le compensateur. Il en résulte que la différence réelle de trajet optique entre les faisceaux a une valeur double de la valeur indiquée précédemment.

2. *Etalonnage de l'appareil.* — Afin d'accroître la précision des mesures, il y a intérêt à faire porter les comparaisons réfractométriques sur deux solutions de concentrations voisines ; pour le tracé de la courbe d'étalonnage, on détermine le nombre de divisions ΔN_1 du compensateur représentant l'écart des indices entre le solvant pur et une solution de concentration x_1 , le nombre de divisions ΔN_2 correspondant à l'écart des indices entre les solutions de concentrations x_1 et x_2 , le nombre de divisions ΔN_3 fourni par la

1. Dans l'appareil de Zeiss le compensateur est constitué par deux lames de verre L_1 et L_2 d'égale épaisseur, inclinées d'un certain angle sur le faisceau incident. La lame L_1 traversée par le faisceau S_1 est fixe, la lame L_2 traversée par le faisceau S_2 est montée sur un axe normal à la direction du faisceau incident autour duquel on peut la faire tourner par l'intermédiaire d'une commande actionnée par un tambour gradué. En faisant varier l'angle de la lame L_2 par rapport à la lame L_1 on peut à volonté modifier le retard du faisceau S_2 .

comparaison des solutions de concentrations x_2 et x_3 , et ainsi de suite.

On représente ensuite graphiquement les valeurs de N en fonction de x , la courbe tracée permettant ainsi d'obtenir la différence de concentration Δx entre deux solutions dont la compensation réfractométrique nécessite une rotation ΔN , l'une des solutions ayant une concentration connue.

En réalité, il est rarement nécessaire de tracer une courbe d'éta-lonnage, car, tant que l'on opère avec des solutions de faible con-centration x , on constate que ΔN varie proportionnellement à Δx . Le tableau 1 donne à titre d'indication pour le phénol en so-lution aqueuse, les valeurs de ΔN correspondant à une différence Δx entre les concentrations x_1 et x_2 des solutions contenues dans les cuves gauche et droite de l'interféromètre, les concentrations étant exprimées en millimol. g. par litre.

TABLEAU I

Etalonnage de l'interféromètre pour le phénol en solution aqueuse (cuves de 1 cm. d'épaisseur). Température 18°.

x_1	x_2	Δx	ΔN
12,5	0 (eau)	12,5	123
25,0	0 (eau)	25,0	246
50,0	25,0	25,0	247
100,0	75,0	25,0	246
200,0	175,0	25,0	245
225,0	200,0	25,0	244

On voit que dans l'intervalle de concentrations envisagé, on peut avec une erreur inférieure à 1 % prendre $\Delta x = 25,0$ pour $\Delta N = 246$ soit $\Delta x = \frac{25}{246}$ millimol. g. par l. pour $\Delta N = 1$ division, mais il faut avoir soin de comparer des solutions de concentrations très voisines pour que la lecture faite au compensateur ne dépasse pas 300 à 400 divisions, sans quoi les mesures montrent qu'il n'y a plus proportionnalité entre Δx et ΔN , le retard optique ne variant proportionnellement à l'angle des lames du compensateur que pour de très faibles valeurs de cet angle.

3. *Précision des mesures.* — Pour déplacer le système de franges d'une interfrange, il faut faire tourner le compensateur de 13 divi-

sions environ ; comme on peut amener les franges mobiles dans le prolongement des franges fixes à une division près du compensateur, la différence de trajet optique δ que l'interféromètre permet d'apprécier est de l'ordre de $\lambda/10$.

En désignant par e l'épaisseur des cuves et tenant compte de ce que, dans le dispositif, les faisceaux interférant traversent deux fois les cuves, on voit que la différence de chemin optique δ correspond à une variation d'indice Δn donnée par

$$2 e \Delta n = \frac{1}{10} \lambda$$

$$\Delta n = \frac{\lambda}{20 e}$$

pour $\lambda = 0,5.10^{-3}$ mm., $e = 40$ mm., on a :

$$\Delta n = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 40} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{800}$$

soit sensiblement $\Delta n = 0,6 \cdot 10^{-6}$

Avec des cuves de 4 cm. l'appareil permet donc de déceler une différence d'indice de l'ordre de $0,6 \cdot 10^{-6}$. Le tableau 2 donne pour quelques-unes des substances que nous avons examinées, en solution aqueuse, la valeur Δx de la concentration qui correspond à la plus petite variation d'indice Δn que l'appareil permet d'apprécier. Δx est exprimé en mg. par litre et millimol.g. par litre.

TABLEAU 2

*Concentrations Δx décelables à l'interféromètre. Cuves de 4 cm. environ
Température 18°*

NATURE DES SUBSTANCES	Δx en mg. / l.	Δx en millimol. g. par l.
chlorure de sodium	3,55	0,0476
propanol 1	6,25	0,1042
mannitol	3,78	0,0207
ac. succinique	2,81	0,0398
phénol	2,24	0,0238

On voit que le réfractomètre interférentiel de Zeiss permet de déceler des variations de concentration qui sont de l'ordre de quelques mg. par litre, ou de quelques centièmes de millimol. g. par litre.

§ 10. — *Autres méthodes d'analyse*

1. *Méthodes d'analyse chimique.* — Nous n'avons procédé à l'analyse des solutions par voie chimique que dans le cas particulièrement simple où le corps dissous était constitué par le phénol ordinaire ou par un acide organique.

Les solutions acides étaient dosées par une méthode d'acidimétrie courante en présence de phénolphthaléine. Le phénol était dosé par la méthode bromométrique de Telle ¹.

2. *Méthode d'analyse capillaire.* — La tension superficielle σ d'une solution dépend, pour un corps dissous donné, de la concentration x de la solution ; les mesures de tension superficielle peuvent donc en principe servir de base à une méthode générale d'analyse des solutions, dite méthode d'analyse capillaire ². Dans la pratique, cette méthode ne donne des résultats suffisamment précis que si le corps dissous est fortement tensio-actif, aussi ne l'avons-nous utilisée que pour doser les corps suivants qui, en solution aqueuse, abaissent très nettement la tension superficielle de l'eau : butanol 1, méthyl 3 butanol 1 ou alcool isoamylique, acide butyrique. La mesure comportait la construction préalable d'une courbe d'étalonnage représentant la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration pour la substance à doser.

Dans le cas où la solution comportait deux substances dissoutes, dont une seule était tensio-active, l'autre n'exerçant pas d'influence appréciable sur la tension superficielle de l'eau, nous nous sommes assuré par des expériences préalables que, dans les limites de concentrations utilisées, la présence du corps non tensio-actif ne modifiait pas d'une manière appréciable la tension superficielle de la solution fournie par le corps tensio-actif, une correction d'ailleurs toujours faible permettant, lorsque cela était nécessaire, de tenir compte de l'influence du corps non tensio-actif.

Les mesures de la tension superficielle σ des solutions ont été principalement faites par la méthode des gouttes, à l'aide du compte-

1. DENIGES, *Chimie analytique*, Maloine édit., Paris, 1903, p. 607.

2. R. DUBRISAY, *Applications de la mesure des tensions superficielles à l'analyse chimique*, Gauthier-Villars édit., Paris, 1929.

gouttes de Duclaux ; bien que ne fournissant pas des valeurs absolues d'une grande précision, cette méthode conduit à des résultats suffisants lorsqu'il s'agit de mesures relatives, comme c'est le cas lorsqu'on utilise la méthode capillaire pour les dosages chimiques.

A titre d'exemple, nous avons rassemblé dans le tableau 3 les résultats fournis par la méthode capillaire et par la méthode réfractométrique appliquées à l'étude de l'adsorption de l'alcool isoamylique par du charbon animal.

N_0 désigne le nombre de gouttes fourni par 5 cm³ de solution avant adsorption, N le nombre de gouttes observé après fixation du corps adsorbable, x_0 la concentration initiale de la solution en millimol. g. par l. et s la concentration de la substance adsorbable sur le corps adsorbant exprimée en millimol. g. par g.

TABLEAU 3
Adsorption de l'alcool isoamylique par le charbon animal

x_0	N_0	N	s	
			MÉTHODE des GOUTTES	MÉTHODE RÉFRACTOMÉTRIQUE
12,5	114	100,5	1,20	1,15
25,0	127	103,5	2,18	2,26
50,0	146	110	3,92	4,10
100,0	178	134	5,63	5,79

La méthode capillaire, bien que ne permettant pas une précision aussi grande que la méthode réfractométrique, est intéressante comme méthode de contrôle et dans les cas où d'autres méthodes ne peuvent pas être appliquées.

3. *Méthode d'analyse conductimétrique.* — La méthode d'analyse conductimétrique sur laquelle Daniel Berthelot ¹ et Dutoit ² ont appelé l'attention et qui a été notamment utilisée par Lloyd E. Swearingen et Bernard N. Dickinson ³ dans l'étude de l'adsorption

1. D. BERTHELOT, *Annales Chim. et phys.*, 6^e série, 1891, t. 23, p. 5 ; 1891, t. 24, p. 5.

2. DUTOIT, *Journal de Chim. et Phys.*, 1910, t. 8, p. 12.

3. E. SWEARINGEN et B.-N. DICKINSON, *The Journ. of Physic. Chemistry*, 1932, t. 36, p. 534.

des acides chloracétiques, repose sur l'étude des variations de la conductivité d'une solution en fonction de la concentration x . Nous l'avons utilisée pour doser l'acide acétique dans des solutions aqueuses où cet acide se trouvait seul dissous et dans d'autres solutions qui comportaient en outre un alcool dissous, toutes ces solutions étant envisagées sous de faibles concentrations ($< 0,05$ N).

Les mesures étaient effectuées par la méthode du pont de Kohlrausch, la cellule contenant les électrodes et la solution étant disposée dans un thermostat réglé à la température de 20° C.

A titre d'indication, on a consigné, dans le tableau 4, les résultats fournis par l'application de la méthode précédente à l'étude de l'adsorption de l'acide acétique par le charbon animal Merck. On a indiqué également les résultats obtenus par application de la méthode réfractométrique.

TABLEAU 4
Adsorption de l'acide acétique par le charbon animal

x_0	s	
	CONDUCTIMÉTRIQUE	RÉFRACTOMÉTRIQUE
8,3	0,232	0,221
16,6	0,405	0,412
33,2	0,705	0,728

4. *Méthode par évaporation.* — Lorsque le corps dissous n'est pas susceptible de se volatiliser à des températures où le solvant est facilement volatil, on peut le doser d'une manière très simple, en pesant le résidu que fournit l'évaporation complète d'un volume v de solution disposé dans un récipient préalablement taré.

La méthode est particulièrement intéressante pour doser une substance dissoute non volatile en présence d'une autre substance dissoute et d'un solvant qui sont tous deux volatils. Nous l'avons appliquée au dosage du mannitol dans des solutions aqueuses de butanol et de mannitol, l'évaporation étant réalisée dans une étuve ou un exsiccateur à résistance chauffante sous pression réduite. Dans le cas où le constituant non volatil existe sous de très faibles concentrations, il est plus précis, pour le dosage de celui-ci, de dissoudre le résidu fourni par l'évaporation dans un volume de solvant pur identique au volume de la solution primitive et de déterminer

au moyen du réfractomètre interférentiel la concentration de la solution ainsi réalisée.

§ 11. — *Analyse d'une solution comportant deux substances adsorbables*

L'analyse d'une solution renfermant deux substances adsorbables A et B ne présente aucune difficulté dans le cas où chacune des deux substances est dosable par une méthode chimique simple (phénol et acide), mais dans le cas où l'une seulement des deux substances est aisément dosable par l'une des méthodes accessoires que nous venons d'indiquer, il faut, pour analyser complètement la solution, combiner cette méthode avec une autre méthode physique, par exemple avec la méthode réfractométrique. A titre d'exemple, nous mentionnerons brièvement les diverses opérations effectuées pour l'étude de l'adsorption par le charbon animal Merck de quelques mélanges équimoléculaires de phénol et d'alcool isoamylique, le volume de solution soumis à l'adsorption étant de 40 cm³ pour une masse de charbon égale à 400 mg, l'indice 1 étant affecté au phénol et l'indice 2 à l'alcool. Dans tout ce qui suivra, les concentrations des solutions seront exprimées en millimol. g. par litre.

1° L'interféromètre a été d'abord étalonné pour chacune des deux substances prises isolément. Le tableau 5 contient le relevé des lectures interférométriques N_1 et N_2 ramenées à l'eau employée comme liquide de comparaison pour des solutions de diverses concentrations x_0 .

TABLEAU 5

Etalonnage de l'interféromètre pour le phénol et l'alcool isoamylique en solution aqueuse (cuves de 1 cm.)

x_0	N_1	N_2
12,5	123	57
25,0	246	114
50,0	247	228

Les résultats précédents indiquent que N_1 et N_2 sont très sensiblement proportionnels aux concentrations.

2° Nous avons ensuite effectué des mesures analogues aux précédentes, mais en opérant sur des solutions comprenant simulta-

nément les deux substances dissoutes. Le tableau 6 fournit les lectures interférométriques N ramenées à l'eau comme liquide de comparaison, et la somme $N_1 + N_2$ calculée d'après les lectures relatives aux deux constituants pris séparément.

TABLEAU 6

*Lectures interférométriques :
mélanges équimoléculaires de phénol et d'alcool isoamylique*

x_0	N	$N_1 + N_2$
12,5	180	180
25,0	363	361
50,0	364	362

La variation d'indice produite par la présence simultanée des deux corps dissous est très sensiblement égale à la somme de variations fournies par les deux constituants pris séparément. Il y a très approximativement additivité dans le phénomène.

3° La solution contenant les deux constituants dissous étant mise en présence de charbon, l'adsorption entraîne une diminution d'indice N' , il suffit alors de déterminer par une méthode chimique la concentration x'_1 du phénol restant en solution pour pouvoir en déduire la diminution de concentration produite par l'adsorption du phénol et la variation d'indice N'_1 qui en résulte. La variation N'_2 d'indice due à l'adsorption de l'alcool isoamylique est égale à la différence $N' - N'_1$, d'où l'on déduit, en se reportant au tableau 5 les concentrations de l'alcool isoamylique sur le charbon et dans la solution. Le tableau 7 donne les valeurs de N' , N'_1 , N'_2 et les concentrations x'_1 , x'_2 , s'_1 , s'_2 des deux constituants dans la solution et sur le corps adsorbant.

TABLEAU 7

N'	N'_1	N'_2	x'_1	s'_1	x'_2	s'_2
172	121	51	0,40	1,21	2,80	0,97
226	135	91	2,20	2,28	7,60	1,74
322	193	129	17,27	3,27	25,4	2,46

CHAPITRE III

Phénomènes d'adsorption portant sur une seule substance dissoute

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats de mesures relatives à l'adsorption par le charbon animal de diverses substances organiques en solution aqueuse.

§ 12. — *Technique des mesures*

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à la température de 18° environ dans de petits ballons à l'intérieur desquels on disposait un volume v (40 cm³) de solution et une masse m de charbon (200 à 400 mg.). Après les avoir bouchés avec soin, on soumettait ces ballons à une agitation mécanique suffisamment prolongée (3 heures) pour que l'équilibre d'adsorption fût établi puis on centrifugeait leur contenu pendant quelques minutes en vue d'éliminer les particules de charbon. Chacune des solutions ainsi obtenues présentait par rapport à la solution initiale correspondante une différence de concentration que l'on mesurait à l'aide de la méthode interférométrique ou de l'une des méthodes indiquées précédemment. On en déduisait aisément la concentration résiduelle de la solution et la concentration de la substance adsorbée sur le charbon.

Toutes nos expériences n'ont pu être réalisées avec le même stock de charbon. Bien qu'elles fussent de même provenance (charbon animal Merck pour analyses), les deux variétés de charbon que nous avons utilisées fournissaient par calcination des masses différentes de cendres, variété 1 : 0,70 % ; variété 2 : 1,5 % ; elles n'étaient

pas non plus identiques au point de vue de l'adsorption, la variété la moins riche en cendres étant aussi la moins adsorbante.

§ 13. — Réversibilité du phénomène

Du point de vue théorique, il était intéressant d'examiner si les phénomènes d'adsorption auxquels donne lieu le charbon en présence des solutions aqueuses des diverses substances organiques étudiées peut être regardé comme réversible¹. C'est ce que nous avons vérifié à l'aide des deux séries d'essais suivants :

1° On préparait des solutions renfermant une substance A sous les concentrations C_1 , C_2 , C_3 ... et on étudiait l'adsorption de cette substance à la manière habituelle (40 cm³ de solution pour 400 mg. de charbon, durée d'agitation de 3 heures).

2° On constituait des mélanges renfermant la même masse de charbon que ceux de la série précédente et des solutions de concentrations 2 C_1 , 2 C_2 , 2 C_3 ... sous un volume moitié moindre, soit 20 cm³. Après une agitation de 3 heures, suffisante pour que soit atteint l'équilibre, on ajoutait au contenu de chacun des ballons de la seconde série un égal volume d'eau (20 cm³), puis on soumettait ces ballons à une nouvelle agitation de 3 heures et après centrifugation on effectuait les dosages à la manière habituelle.

Si les phénomènes d'adsorption et de désorption sont réversibles, la concentration du corps adsorbé sur l'adsorbant et par suite la concentration résiduelle de ce corps dans les solutions devront être les mêmes pour les deux séries d'expériences. C'est ce que nous avons toujours constaté. A titre d'exemple nous donnons dans le tableau 8 les concentrations résiduelles x et x' obtenues dans quelques cas pour les deux séries de mesures (charbon 2).

TABLEAU 8
Etude de la réversibilité

CORPS ADSORBABLE	$C_1 = 50$		$C_2 = 100$	
	x	x'	x	x'
Mannitol	39,7	39,7	86,5	85,4
Butanol I	16,8	16,8	50,0	50,3
Phénol	7,9	7,8	65,2	65,2

1. H. FREUNDLICH, *loc. cit.*, § 1, p. 247.

§ 14. — *Corps étudiés du point de vue de l'adsorption*

Nos expériences d'adsorption ont porté sur un certain nombre de composés organiques appartenant aux fonctions suivantes :

- 1° monoalcools primaires de la série grasse,
- 2° polyalcools,
- 3° sucres,
- 4° mono et polyphénols,
- 5° monoacides de la série grasse,
- 6° polyacides.

Notations. — Dans tous les tableaux qui suivront nous désignerons par x_0 et x les concentrations initiales et finales que possède la substance adsorbable dans la solution (évaluées en millimol. g. par litre de solution) ; par s la concentration de la substance fixée sur l'adsorbant (évaluée en millimol. g. par g. de charbon).

§ 15. — *Monoalcools primaires de la série grasse*

Nous avons étudié trois alcools normaux : l'éthanol, le propanol 1 et le butanol 1 et deux alcools à chaîne ramifiée, le méthyl 2 propanol 1 (alcool isobutylique), le méthyl 3 butanol 1 (alcool isoamylique).

1. *Résultats des mesures d'adsorption.* — Le tableau 9 donne les valeurs de x et de s correspondant à diverses valeurs de la concentration initiale x_0 .

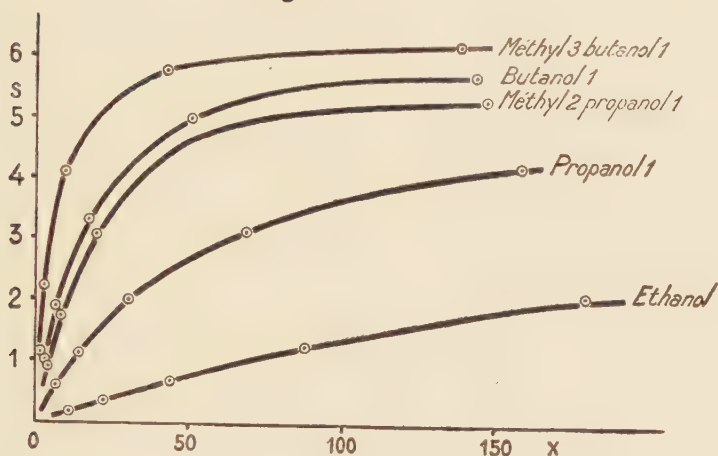
TABLEAU 9
Adsorption des monoalcools primaires (charbon 2)

x_0	ÉTHANOL		PROPANOL I		BUTANOL I		MÉTHYL 2 PROPANOL I alcool isobutylique		MÉTHYL 3 BUTANOL I alcool isoamylique	
	x	s	x	s	x	s	x	s	x	s
12,5	10,7	0,18	6,5	0,60	2,5	1,00	3,2	0,93	1,0	1,15
25,0	21,5	0,35	13,6	1,14	6,1	1,89	7,5	1,75	2,4	2,26
50,0	43,2	0,68	29,7	2,03	16,8	3,32	19,0	3,10	9,0	4,10
100,0	87,6	1,24	68,7	3,13	50,0	5,00	53,3	4,67	42,1	5,79
200,0	179,4	2,06	158,0	4,20	143,0	5,70	147,0	5,30	138,0	6,20

La figure 1 représente les isothermes d'adsorption $s = f(x)$. L'examen des résultats rassemblés dans le tableau 9 et des courbes de la figure 1 permet de formuler les remarques générales suivantes :

a) Pour une même valeur de la concentration résiduelle x , la concentration s en millimol. g. des divers alcools sur le charbon va en augmentant avec la masse moléculaire de ces alcools ¹.

Fig.1



b) Le méthyl 2 propanol 1 (alcool isobutylique) de formule $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$ est moins adsorbé que son isomère normal



de formule $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$, de même les valeurs de la concentration d'adsorption relative au méthyl 3 butanol 1 ou alcool isoamylique de formule $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ sont in-

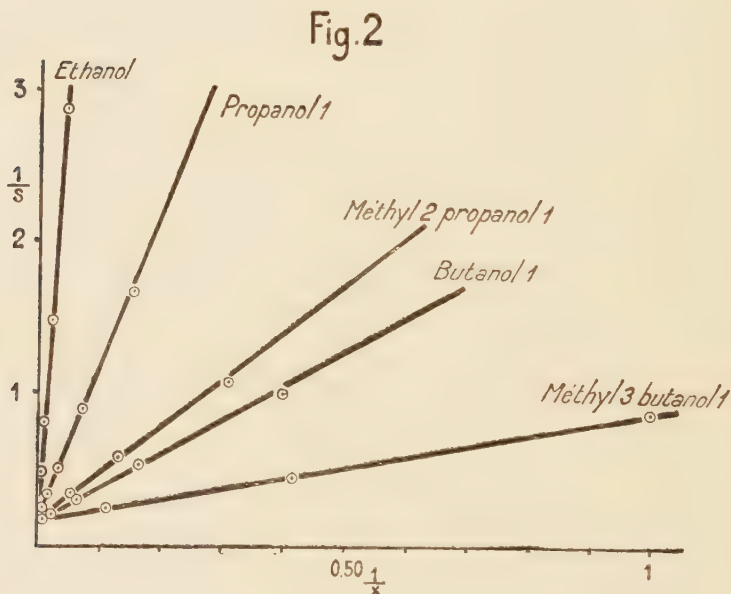


férieures aux valeurs que fournirait pour le pentanol 1 l'extra-

1. Ce résultat a été déjà signalé notamment par Z. WOLKOWA, *J. Chim. Phys. russe*, 1931, t. 2, p. 703, et confirme la règle bien connue de Traube.

polution des résultats relatifs aux trois alcools primaires normaux étudiés ¹. Conformément à ce qui a déjà été signalé par d'autres auteurs ², les constatations précédentes montrent que la concentration d'adsorption s , même évaluée en mol.-g. du corps adsorbable par unité de masse de l'adsorbant ne dépend pas uniquement de la masse moléculaire du corps adsorbable mais en outre de sa structure moléculaire; pour les alcools envisagés elle est plus grande lorsque le radical uni au groupement fonctionnel est à chaîne linéaire que lorsqu'il est à chaîne ramifiée.

2. Représentation des isothermes d'adsorption par la formule de Langmuir-Perrin. — Les isothermes d'adsorption sont bien repré-



sentées par la formule de Langmuir-Perrin. C'est ce qu'on peut constater en utilisant l'un des modes de vérification indiqués § 5.

1. Les expériences directes n'ont pu se faire sur le pentanol I qui est pratiquement insoluble dans l'eau.

2. E. E. LINNÉR et R. A. GORTNER, *J. Phys. Chem.*, 1935, t. 39, p. 35.

a) Si l'on représente les valeurs de $1/s$ en fonction des valeurs de $1/x$ on constate que les points expérimentaux relatifs aux divers alcools se disposent sur des droites (figure 2). Le tableau 10 donne l'ordonnée à l'origine a , le coefficient angulaire α de chacune de ces droites ainsi que les valeurs de k et de γ intervenant dans la formule de l'adsorption fournies par les relations :

$$k = \frac{a}{\alpha} \quad \gamma = \frac{1}{a}$$

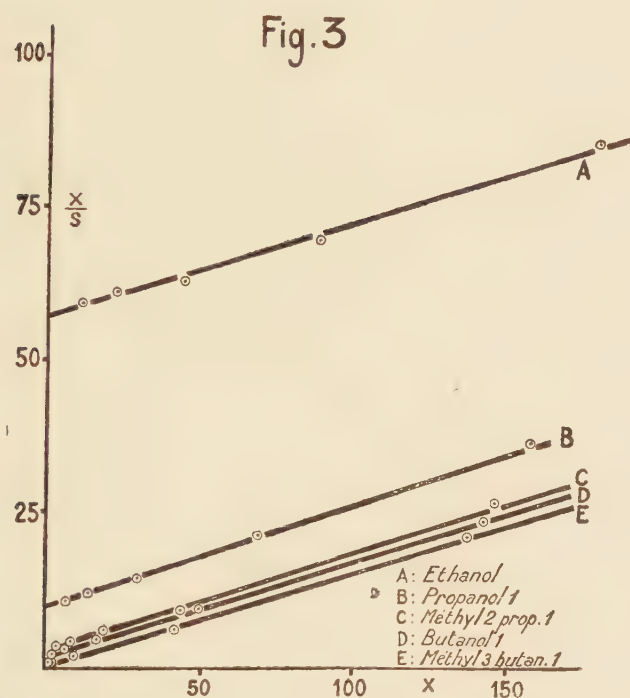


TABLEAU 10

ALCOOLS	a	α	γ	k
Éthanol	0,160	55,60	6,25	0,0028
Propanol I	0,160	10,00	6,25	0,0160
Méthyl 2 propanol I	0,160	3,12	6,25	0,0512
Butanol I	0,160	2,22	6,25	0,0720
Méthyl 3 butanol I	0,160	0,70	6,25	0,2280

b) Si l'on représente x/s en fonction de x , on obtient encore des droites (figure 3). Le tableau 11 donne les ordonnées à l'origine a' et les coefficients angulaires α' des droites obtenues ainsi que les valeurs de k et de γ fournies par les relations

$$\gamma = \frac{1}{\alpha'}, \quad k = \frac{\alpha'}{a'}$$

TABLEAU 11

ALCOOLS	a'	α'	γ	k
Éthanol	57,5	0,160	6,25	0,0027
Propanol I	10,0	0,168	5,95	0,0168
Méthyl 2 propanol I	3,0	0,158	6,33	0,0526
Butanol I	2,2	0,160	6,25	0,0727
Méthyl 3 Butanol I	0,7	0,160	6,25	0,2280

c) On obtient encore des tracés sensiblement rectilignes (figure 4) en représentant s/x en fonction de s ; le coefficient angulaire de chacune de ces droites donne la valeur absolue de k , tandis que l'abscisse de son point de rencontre avec l'axe des s fournit γ (cf. tableau 12).

TABLEAU 12

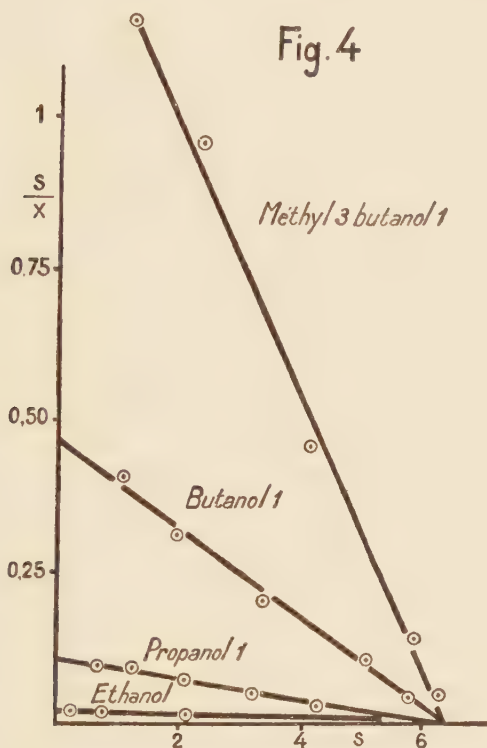
ALCOOLS	k	γ
Éthanol	0,0028	6,25
Propanol I	0,0160	6,25
Méthyl 2 propanol I	0,0510	6,25
Butanol I	0,0728	6,25
Méthyl 3 Butanol I	0,2250	6,25

3. *Interprétation des résultats.* — Les trois modes de représentation fournissent des valeurs extrêmement voisines pour les coefficients γ et k relatifs à un même alcool, ce qui constitue une nouvelle légitimation de la formule de Langmuir-Perrin utilisée pour représenter les résultats, mais il est en outre remarquable que les divers monoalcools envisagés fournissent des valeurs extrêmement voisines du coefficient γ qui représente la concentration de saturation sur le corps adsorbant.

L'hypothèse la plus simple pour interpréter ce résultat consiste à admettre que, lorsque la saturation est réalisée, chaque molécule

active de la surface du corps adsorbant a fixé une molécule de mono-alcool, quelle que soit la nature de celui-ci.

L'interprétation qui précède paraît en accord avec celle que Harkins ¹ a donnée des phénomènes d'adsorption se produisant à la surface libre d'une solution aqueuse ou à la surface de séparation



d'une solution aqueuse et d'un liquide ; suivant cet auteur, si la substance dissoute est un alcool, les molécules adsorbées s'orientent perpendiculairement à la surface de séparation des deux phases de façon que le groupement fonctionnel dont l'affinité pour l'eau est la plus grande, plonge dans la solution. Les résultats obtenus avec

1. HARKINS, *loc. cit* (cf. § 4).

le charbon semblent indiquer que les alcools sont unis au charbon par l'extrémité de la chaîne hydrocarbonée, le groupement fonctionnel alcool étant orienté vers la solution.

Il paraît également intéressant de signaler que le coefficient k qui peut être regardé comme un coefficient d'affinité entre les molécules du corps adsorbable et les molécules actives de l'adsorbant va en augmentant avec la longueur et la complexité de la chaîne hydrocarbonée des alcools examinés ; ce qui s'accorde avec l'hypothèse que la fixation des molécules d'alcool sur le charbon se fait par l'intermédiaire de la chaîne hydrocarbonée.

§ 16. — *Polyalcools*

Les résultats des expériences faites sur l'adsorption du glycérol, de l'érythrol et du mannitol sont consignés dans le tableau 13 et représentés sur les courbes de la figure 5.

TABLEAU 13
Adsorption des polyalcools (charbon I)

GLYCÉROL		ÉRYTHROL		MANNITOL	
x	s	x	s	x	s
3,05	0,034	3,73	0,073	2,17	0,107
13,90	0,135	6,55	0,110	4,57	0,168
16,50	0,157	15,38	0,202	9,56	0,247
49,20	0,342	25,98	0,296	48,95	0,600
66,30	0,414	82,87	0,567	102,9	0,693
100,00	0,540	100,00	0,610	160,0	0,742
341,6	0,972	140,00	0,710		
544,8	1,150				

Il nous paraît curieux de signaler que les isothermes d'adsorption qui, pour de faibles valeurs de x , s'échelonnent, comme dans le cas des monoalcools, dans l'ordre des masses moléculaires croissantes, se coupent à partir d'une certaine concentration, puis s'échelonnent dans un ordre inverse du précédent pour de fortes concentrations. Cette particularité conduit déjà à penser que l'adsorption de ces divers polyalcools ne doit pas être régie par les mêmes lois simples que celle des monoalcools. C'est ce que confirme l'essai d'application de la formule simple d'adsorption de Langmuir-Perrin. Si l'on porte sur un graphique les valeurs de $1/s$ en fonction

des valeurs de $1/x$, les points représentatifs ne se disposent plus rigoureusement en ligne droite, comme ils le font dans le cas des monoalcools (fig. 6). Il en est de même lorsqu'on essaie de repré-

Fig.5

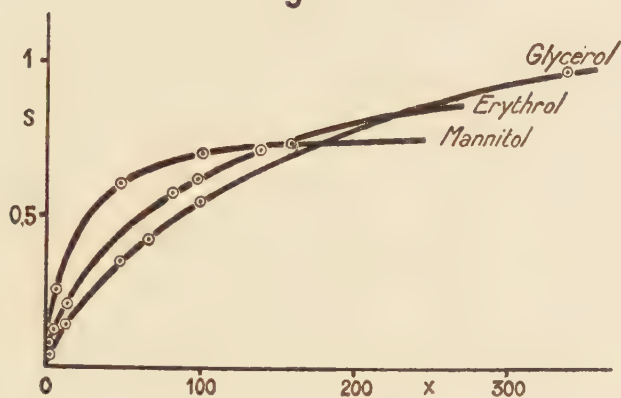
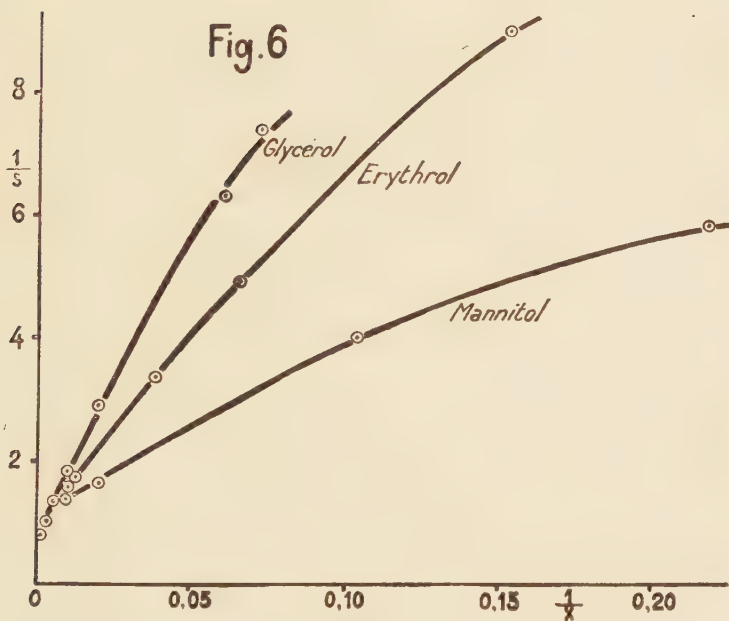


Fig.6



senter $\log. s$ en fonction de $\log. x$ (fig. 7) sauf toutefois aux faibles concentrations pour lesquelles les courbes obtenues peuvent être assimilées à des droites. En représentant les valeurs de $1/s$ en fonction de celles de $1/x^m$, le coefficient m étant obtenu comme il a été indiqué § 5 (2°), on constate que les points représentatifs se disposent très sensiblement suivant des droites (fig. 8).

Ainsi, dans ce cas, l'adsorption est régie par la formule de Langmuir-Perrin généralisée qui a été indiquée § 5 (2°). L'ordonnée à l'origine de chacune des droites précédentes fait connaître la valeur de n/γ et le coefficient angulaire fournit la valeur de $\frac{1}{k\gamma}$. Dans le tableau 14 nous avons relevé pour les divers polyalcools étudiés les valeurs de m , celles de n/γ et de $\frac{1}{k\gamma}$ ainsi que les valeurs de k et de n qu'il est facile d'en déduire connaissant γ . La valeur de γ a été déterminée pour le charbon utilisé par une étude préalable de l'adsorption de l'éthanol sur ce charbon. Nous avons obtenu : $\gamma = 2,5$.

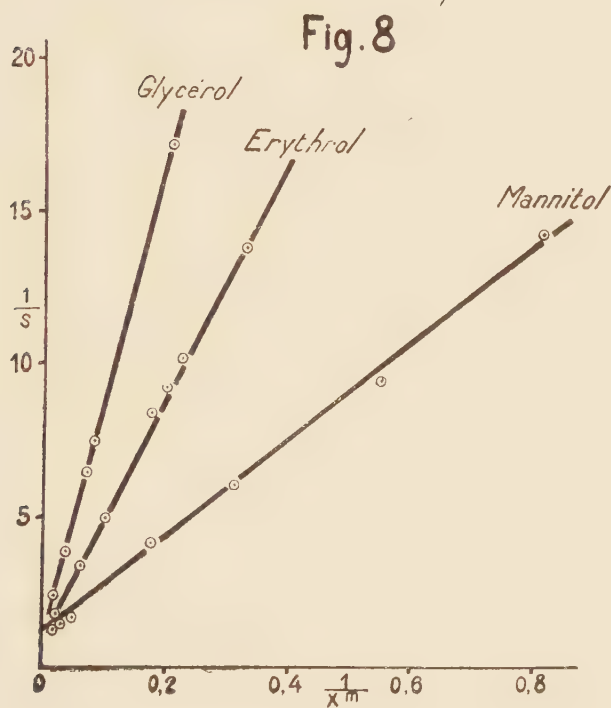
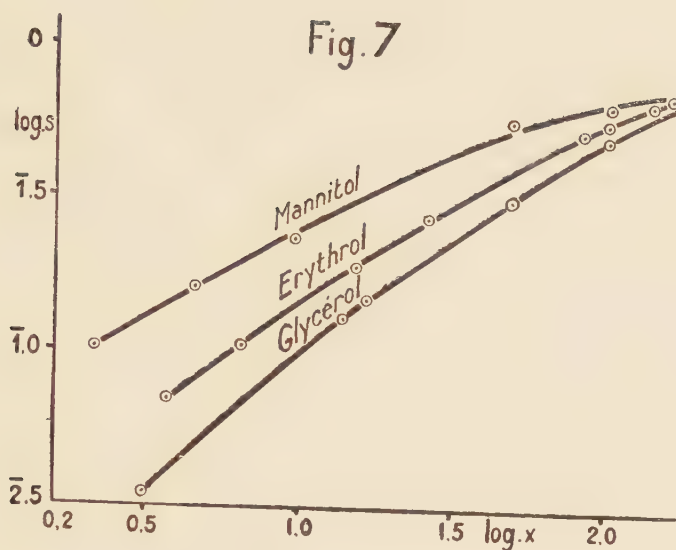
TABLEAU 14

POLYALCOOLS	m	n/γ	$1/k\gamma$	k	n
Glycérol	0,923	0,70	74,63	0,0053	1,75
Érythrol	0,836	0,88	38,87	0,0103	2,20
Mannitol	0,760	1,14	15,60	0,0257	2,85

Conformément à la théorie qui a été développée § 5 (2°), le coefficient n qui est en relation avec le nombre de molécules actives de l'adsorbant auquel se fixe une molécule de corps adsorbé va en augmentant avec le nombre des fonctions alcooliques que renferme la molécule des divers polyalcools.

Comme dans le cas des monoalcools il paraît intéressant de signaler que les valeurs du coefficient k traduisant l'affinité des molécules actives de l'adsorbant pour les molécules adsorbées va en augmentant avec la masse et la complexité des groupements hydrocarbonés que comporte la molécule.

Remarque. — Les expériences relatives aux polyalcools ci-dessus rapportées ne peuvent directement être comparées avec celles relatives aux monoalcools dont les résultats ont été donnés dans



le paragraphe précédent car elles n'ont pas été faites sur la même variété de charbon (les polyalcools ont été adsorbés par le charbon 1 et les monoalcools par le charbon 2). Cependant nous avons pu effectuer quelques mesures d'adsorption de polyalcools avec le charbon 2 et comparer ainsi les résultats relatifs à des monoalcools et à des polyalcools renfermant le même nombre d'atomes de carbone et ne différant que par le nombre de radicaux alcooliques. Le tableau 15 donne pour le butanol 1 et l'érythrol d'une part, pour le propanol 1 et le glycérol d'autre part, les concentrations d'adsorption s relatives à d'égales valeurs de la concentration du corps adsorbable au sein de la solution.

TABLEAU 15

Adsorption comparée des monoalcools primaires et des polyalcools (charbon 2)

x	s			
	PROPANOL I	GLYCÉROL	BUTANOL I	ÉRYTHROL
10,0	0,88	0,14	2,60	0,22
20,0	1,55	0,25	3,51	0,38
50,0	2,73	0,50	5,00	0,78

On peut remarquer que la substitution du radical oxhydrile à un atome d'hydrogène dans chacun des radicaux CH^3 et CH^2 de la molécule d'un monoalcool primaire entraîne une diminution d'adsorption très notable.

§ 17. — Sucres

Nos recherches ont porté sur :

l'arabinose $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$,

le glucose, le fructose, le galactose, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$

le saccharose, le lactose, $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$

le raffinose, $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^{16}$

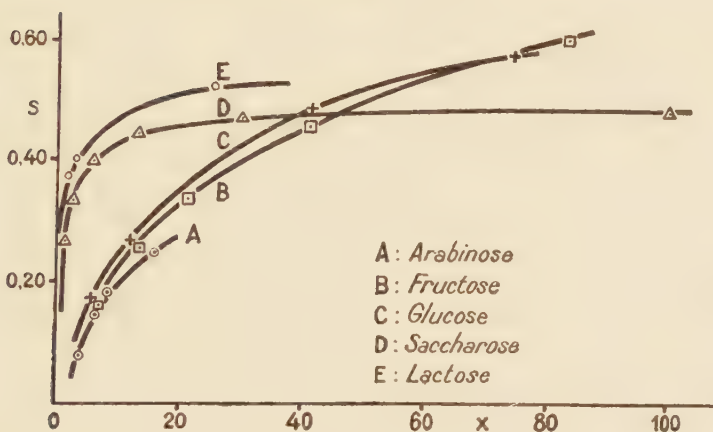
Le tableau 16 donne les valeurs de x et de s pour diverses valeurs de la concentration initiale et la figure 9 représente les variations de s en fonction de x .

TABLEAU 16
Adsorption des sucres (charbon I)

ARABINOSE		FRUCTOSE		GLUCOSE		GALACTOSE	
x	s	x	s	x	s	x	s
3,16	0,073	3,03	0,089	5,03	0,165	5,53	0,182
5,87	0,148	6,17	0,154	11,37	0,263	8,25	0,234
7,45	0,175	12,63	0,251	40,70	0,482	40,27	0,519
15,46	0,240	20,56	0,332	74,01	0,570	81,83	0,618
		40,36	0,450				
		82,70	0,594				

SACCHAROSE		LACTOSE		RAFFINOSE	
x	s	x	s	x	s
0,58	0,259	0,193	0,210	0,030	0,134
2,01	0,330	0,569	0,284	0,056	0,166
5,34	0,389	1,555	0,372	0,433	0,229
12,61	0,438	2,887	0,404	1,180	0,251
29,50	0,462	4,656	0,415	1,970	0,279
99,19	0,477	25,200	0,520		

Fig. 9



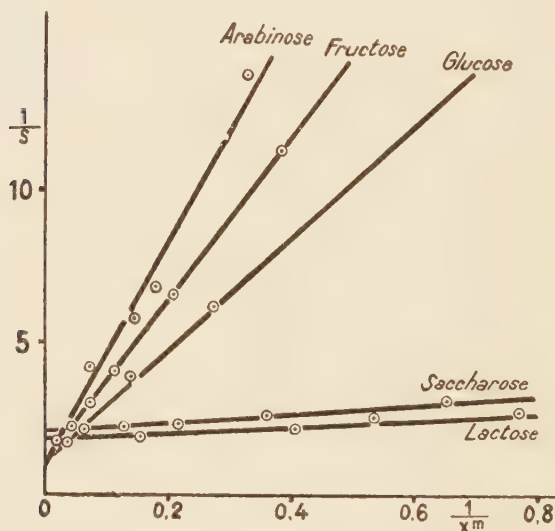
On voit que pour d'assez faibles valeurs de x les isothermes d'adsorption s'échelonnent dans l'ordre des masses moléculaires crois-

santes, mais, comme pour les polyalcools, cet ordre ne se conserve pas aux concentrations élevées ¹.

A égalité de concentration x , les valeurs de s sont assez nettement différentes pour les divers sucres, même pour deux isomères tels que le glucose et le fructose.

Comme dans le cas des polyalcools, en représentant les variations de $1/s$ en fonction de $1/x$ on obtient des courbes légèrement concaves vers l'axe des abscisses; la formule simple de Langmuir-Perrin ne permet donc pas d'interpréter de manière satisfaisante

Fig.10



l'adsorption des divers sucres ci-dessus mentionnés. Comme pour les polyalcools il faut faire intervenir la formule de Langmuir-Perrin généralisée.

La figure 10 représente les droites obtenues en portant $1/x^m$

1. Les résultats ci-dessus ne seraient pas d'accord avec ceux qu'a obtenus Vasily KNIASEFF (*Journ. of Phys. Chem.*, 1932, t. 36, p. 1191). Cet auteur utilisant du charbon Norit a indiqué que l'adsorption était sensiblement la même pour les divers sucres; cependant comme il n'a opéré que sur une seule concentration on conçoit que ses résultats ne puissent pas apporter une indication bien nette sur la marche de l'adsorption pour les divers produits envisagés.

en abscisses et $1/s$ en ordonnées. L'ordonnée à l'origine de chacune de ces droites fournit la valeur de n/γ et le coefficient angulaire la valeur de $\frac{1}{k\gamma}$.

Dans le tableau 17 nous avons relevé pour les divers sucres étudiés les valeurs de m , celles de $a = \frac{m}{\gamma}$, de $\alpha = \frac{1}{k\gamma}$ et les valeurs de k et de n que l'on peut en déduire en admettant que γ est égal à 2,5.

TABLEAU 17

SUCRES	m	a	α	n	k
Arabinose	0,95	0,96	36,12	2,40	0,011
Fructose	0,85	1,12	25,76	2,80	0,015
Glucose	0,80	1,12	17,94	2,80	0,022
Galactose	0,80	1,12	17,94	2,80	0,022
Saccharose	0,60	2,00	1,58	5,00	0,253
Lactose	0,58	1,82	0,95	4,75	0,422
Raffinose	0,42	2,89	1,00	7,22	0,400

Comme dans le cas des polyalcools, les valeurs du coefficient n en relation avec le nombre de molécules actives de l'adsorbant auxquelles se fixe une molécule du corps adsorbable, celles du coefficient d'affinité k vont en augmentant avec la complexité des molécules adsorbées.

Il est assez curieux de signaler que les valeurs des coefficients n et k relatives aux sucres en C^6 qui sont très voisines entre elles sont également voisines de celles relatives au mannitol dont la molécule renferme le même nombre d'atomes de carbone.

Ces divers résultats confirment les remarques auxquelles nous avons été conduit antérieurement sur l'importance du rôle que joue dans l'adsorption sur le charbon le nombre des atomes de carbone de la molécule adsorbée.

§ 18. — *Mono et polyphénols*

Nous avons étudié l'adsorption du phénol ordinaire et de quelques uns de ses dérivés substitués :

monométhylphénols 1.2, 1.3, 1.4,
mononitrophénol 1.2,
dinitrophénols 2.3, 2.4,
trinitrophénol 2.4.6

Par suite de leur faible solubilité dans l'eau, les dérivés nitrés, à l'exception du trinitrophénol, n'ont pu être examinés que sous des concentrations très faibles. Le tableau 18 résume les résultats des mesures faites ; il montre que les phénols s'échelonnent dans l'ordre suivant des adsorbabilités croissantes : dinitrophénol 2 . 4 < nitrophénol 1 < trinitrophénol 2 . 4 . 6 < phénol < méthylphénols.

TABLEAU 18
Adsorption des monophénols (charbon I)

PHÉNOL		MONOMÉTHYLPHÉNOLS					
<i>x</i>	<i>s</i>	1 . 2		1 . 3		1 . 4	
		<i>x</i>	<i>s</i>	<i>x</i>	<i>s</i>	<i>x</i>	<i>s</i>
0,40	1,36						
3,98	1,98						
15,83	2,39	0,93	1,73	0,17	0,98	0,21	0,89
41,40	2,85	12,00	2,40	0,83	1,86	0,71	1,73
95,05	3,24	33,70	2,85	8,07	2,44	10,80	2,50
203,80	3,75	58,80	2,96	26,40	2,82	43,70	2,92
382,80	3,95						

MONONITROPHÉNOL (1 . 2)		DINITROPHÉNOL (2 . 4)		TRINITROPHÉNOL (2 . 4 . 6)	
<i>x</i>	<i>s</i>	<i>x</i>	<i>s</i>	<i>x</i>	<i>s</i>
0,045	0,105	0,028	0,083	0,73	0,85
0,062	0,128	0,168	0,189	1,21	1,00
0,080	0,140	0,240	0,250	3,29	1,34
		0,340	0,302	8,34	1,67

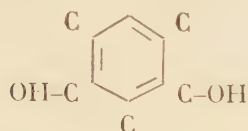
Toutefois la différence entre l'adsorption des monométhylphénols et celle du phénol est très faible, ce qui indique que la substitution d'un radical CH^3 à un atome H du noyau, quelle que soit la position de cet atome par rapport au radical oxhydrile, n'entraîne pas une augmentation notable d'adsorption. Il y a donc, du point de vue de l'adsorption, une différence essentielle entre les monophénols et les monoalcools primaires de la série grasse, pour lesquels, comme nous l'avons signalé, la substitution d'un groupement CH^3 à un atome H entraîne toujours une augmentation très nette de l'adsorption.

Nos recherches ont également porté sur les polyphénols suivants :

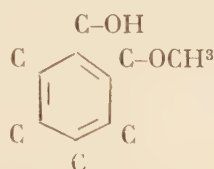
diphénols 1 . 2 , 1 . 3 , 1 . 4 ,

triphénol 1 . 3 . 5 ,

orcinol $\text{C}-\text{CH}^3$



et sur un dérivé du diphénol 1 . 2 le gaïacol



Le tableau 19 contient les résultats des mesures.

TABLEAU 19
Adsorption des polyphénols (charbon I)

DIPHÉNOL 1 . 2 (pyrocatéchol)		DIPHÉNOL 1 . 3 (résorcinol)		DIPHÉNOL 1 . 4 (hydroquinone)	
x	s	x	s	x	s
0,25	0,940	0,47	0,978	4,70	1,701
3,51	1,778	2,92	1,564	16,28	2,023
14,06	2,153	17,63	1,841	33,18	2,160
49,78	2,456	56,49	2,121	76,54	2,262
110,88	2,648	156,37	2,274		

GAÏACOL		ORCINOL		TRIPHÉNOL 1 . 3 . 5 (phloroglucinol)	
x	s	x	s	x	s
0,16	0,939	1,14	1,436	2,45	1,251
0,92	1,758	2,81	1,626	6,00	1,422
4,38	2,467	12,55	1,870	10,82	1,520
19,20	2,854	33,38	2,085	28,59	1,650
51,13	3,161	83,50	2,229		
115,40	3,693				

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec le phénol ordinaire, on constate que tous les polyphénols examinés sont moins adsorbés que le phénol. L'ordre d'adsorbabilité croissante est le suivant :

triphénol 2 . 4 . 6 < diphénol 1 . 3 et orcinol < diphénol 1 . 4
< diphénol 1 . 2 < phénol.

Ainsi, la molécule de diphénol qui peut être considérée comme dérivant de celle du phénol par substitution du radical OH à un atome H du noyau est notablement moins adsorbée que celle-ci ; d'autre part, son adsorption dépend nettement de la position relative des deux radicaux OH.

Si l'on substitue un nouveau radical OH de manière à obtenir un triphénol, la diminution d'adsorption est encore plus sensible. Il y a donc, du point de vue de l'adsorption, une analogie assez remarquable entre les effets de la substitution du radical OH à un atome H du noyau-benzénique d'un phénol et les effets de la substitution de ce radical à un atome H du radical hydrocarboné d'un monoalcool primaire à chaîne linéaire. On peut aussi remarquer que les différences entre l'adsorption du résorcinol (diphénol 1 . 3) et celle de l'orcinol sont faibles. Nous retrouvons un résultat analogue à celui qui a été constaté pour le phénol et les divers méthylphénols, confirmant que la substitution d'un groupement CH³ à un atome H du noyau ne modifie pas sensiblement l'adsorption sur le charbon.

Si l'on représente les valeurs de $1/s$ en fonction de $1/x$, les points se disposent non sur des droites, mais sur des courbes tournant leur concavité vers l'axe des abscisses, comme le montre la figure 11 où l'on a représenté les courbes relatives au phénol ordinaire et au résorcinol ; le tracé obtenu ne peut plus, même approximativement, être assimilé à une droite et la formule simple de Langmuir-Perrin ne convient pas. Par contre la formule de Langmuir-Perrin généralisée s'applique de manière assez satisfaisante surtout dans le cas des polyphénols. La figure 12 représente pour quelques uns des phénols étudiés les tracés obtenus en portant les valeurs de $1/x^m$ en abscisses et celles de $1/s$ en ordonnées ; on voit que ces tracés peuvent être très sensiblement confondus avec des droites.

Le tableau 20 fournit les valeurs de m , $a = \frac{n}{\gamma}$, $\alpha = \frac{1}{k\gamma}$ et celles des coefficients k et n qui interviennent dans la formule d'adsorption.

Fig.11

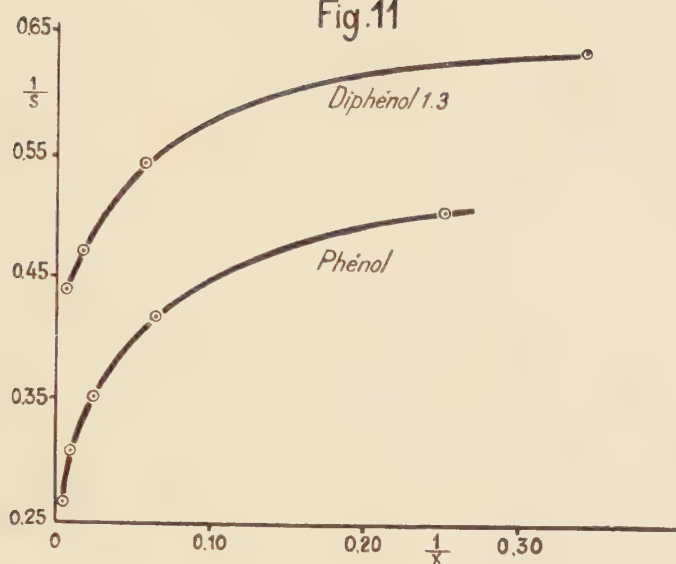


Fig.12

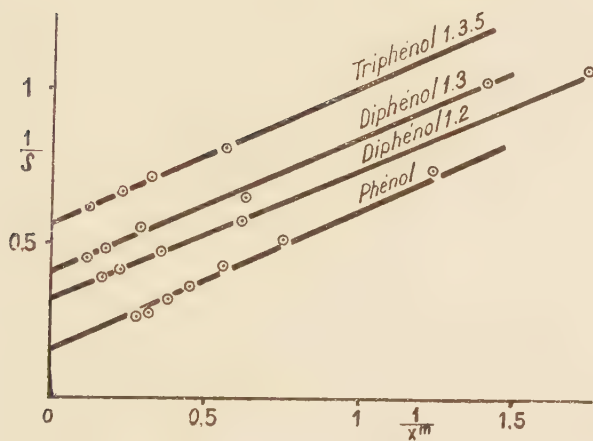


TABLEAU 20

PHÉNOLS	m	a	α	n	k
Phénol	0,22	0,15	0,46	0,375	0,869
Méthylcrésols (moyen.)	0,23	0,16	0,44	0,400	0,909
Diphénol 1 . 2 . .	0,40	0,31	0,42	0,775	0,952
Gaïacol	0,45	0,24	0,35	0,600	1,143
Diphénol 1 . 3 . .	0,45	0,40	0,44	1,000	0,909
Orcinol	0,47	0,39	0,43	0,975	0,932
Diphénol 1 . 4 . .	0,48	0,39	0,42	0,975	0,952
Triphénol 1 . 3 . 5	0,65	0,56	0,45	1,400	0,888

On voit que le coefficient d'affinité k prend des valeurs assez voisines pour les mono, di, et triphénols tandis que les valeurs de n vont toujours en augmentant avec le nombre des groupements phénoliques.

Il peut paraître surprenant que la valeur de n obtenue pour le phénol (0,40 environ) soit inférieure à la valeur de n relative à un monoalcool primaire ($n = 1$) ; on pourrait s'attendre en effet à ce que la molécule de phénol doive occuper au moins un centre actif de la surface adsorbante. Cette anomalie trouve peut-être une explication dans le fait que les molécules de phénol en solution dans l'eau ont tendance à se polymériser, ainsi que l'ont fait notamment remarquer Loomis ¹ et Peddle et Turner ².

§ 19. — Monoacides de la série grasse

Les résultats des expériences relatives à l'adsorption des acides acétique, propionique, butyrique et trichloracétique sont consignés dans le tableau 21 qui donne les valeurs de x et de s relatives à diverses valeurs de la concentration initiale x_0 .

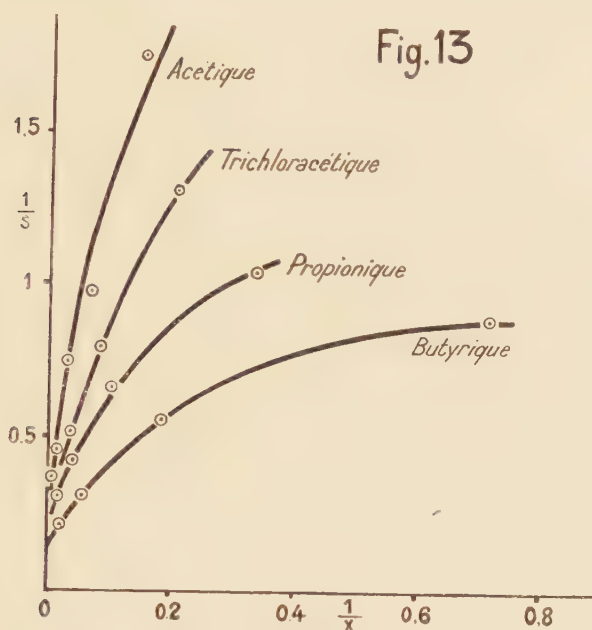
Il ressort de l'examen de ce tableau que l'adsorption des acides étudiés va en augmentant avec la masse moléculaire ³. C'est là, semble-t-il, le principal point de ressemblance entre l'adsorption

1. LOOMIS, *Zeitsch. phys. Chem.*, 1901, t. 37, p. 407.

2. PEDDLE et TURNER, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1911, t. 99, p. 685.

3. L'adsorption des acides gras par diverses variétés de charbon a été étudiée antérieurement par divers auteurs notamment par : — H. FREUNDLICH, *Zeits. phys. chem.*, 1907, t. 57, p. 90. — N. SCHILOW et B. NEKRASSOW, *Zeits. Phys. chem.*, 1927, t. 130, p. 65. — E.-E. LINNÉ et R.-A. GORTNER, *J. Phys. Chem.*, 1935, t. 39, p. 35. — L. WOHLER et W. WENZEL, *Koll. Zeits.*, 1930, t. 53, p. 273.

des acides et celle des alcools. Si l'on représente les valeurs de $1/s$ en fonction de $1/x$ on obtient en effet, non pas des droites, comme on devrait l'observer si l'adsorption vérifiait la formule simple de Langmuir-Perrin mais des courbes légèrement concaves tournant leur concavité vers l'axe des abscisses (fig. 13).



TABEAU 21

Adsorption des monoacides de la série grasse (charbon 2)

x_0	ACIDE ACÉTIQUE		ACIDE PROPIONIQUE		ACIDE BUTYRIQUE		ACIDE TRICHLORACÉTIQUE	
	x	s	x	s	x	s	x	s
12,5	6,8	0,57	3,0	0,95	1,4	1,11	4,9	0,76
25	14,8	1,02	10,1	1,49	5,5	1,95	12,5	1,25
50	34,8	1,52	26,7	2,33	18,1	3,19	30,8	1,92
100	78,4	2,16	68,0	3,20	52,6	4,74	71,3	2,87
200	173,2	2,68	158,5	4,15	144,4	5,56	161,6	3,84

On n'obtient pas davantage de tracés rectilignes au moyen de la formule de Langmuir-Perrin généralisée.

Les écarts par rapport à la droite qui peut servir à représenter la formule de Langmuir-Perrin vont en s'accroissant de plus en plus à mesure que l'on envisage des solutions de plus en plus étendues ; les anomalies ainsi observées peuvent, avec quelque vraisemblance, être rattachées à la dissociation des molécules d'acide, qui va en croissant avec la dilution¹. Cette interprétation paraît d'autant plus vraisemblable que les courbes peu concaves représentant les variations de $1/s$ en fonction de $1/x$ semblent toutes aboutir à un même point de l'axe des ordonnées, qui se confond très sensiblement avec le point de convergence des droites relatives à l'adsorption des alcools². Ainsi, pour des solutions infiniment concentrées, la valeur de la concentration des divers acides primaires sur le charbon serait la même quelle que soit la nature de l'acide et cette valeur coïnciderait avec celle fournie par l'adsorption des alcools. Cette constatation apporte un argument de plus en faveur de l'hypothèse que nous avons avancée dans le paragraphe 15, conformément aux conceptions d'Harkins, d'après laquelle la fixation des acides aussi bien que des alcools sur les particules de charbon s'effectuerait par le groupement hydrocarboné, le groupement fonctionnel alcool primaire ou acide étant orienté vers la solution.

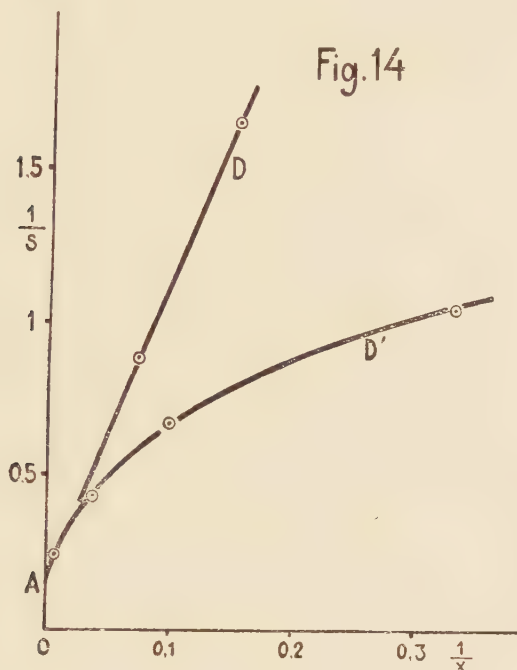
Dans le même ordre d'idées, il paraît intéressant de signaler que, pour d'égales concentrations moléculaires dans la solution, l'adsorption des acides est plus forte que celle des alcools ayant même nombre d'atomes de carbone, ainsi qu'on peut s'en apercevoir sur le graphique de la figure 14 où la droite D est relative au propanol 1 et la courbe D' relative à l'acide propionique ; la courbe D' se place en dessous de la droite D mais pour des concentrations élevées semble tendre vers le point de rencontre A de la droite D avec l'axe des ordonnées.

Les mesures faites sur l'acide trichloracétique indiquent qu'à

1. Suivant C. FROMAGEOT (*C.-R.*, 1924, t. 179, p. 1404), les acides seraient surtout adsorbés sous forme de molécules non dissociées.

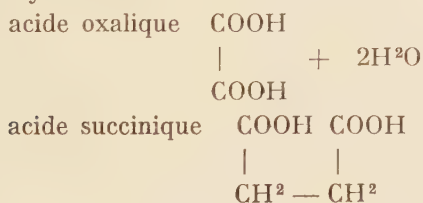
2. ILIN et A. KISSELEW (*Koll. Zeits.*, 1934, t. 66, p. 28) ont également reconnu que la valeur maximum de s est sensiblement la même pour les acides propionique, valérique, heptylique. Dans le même ordre d'idées E. E. LINNÉ et R. A. GORTNER (*Journ. Phys. Chem.*, 1935, t. 39, p. 35) ont signalé que la valeur maximum de l'adsorption varie très peu lorsqu'on passe de l'acide isobutyrique à l'acide butyrique ou de l'acide isovalérique à l'acide valérique. Les résultats signalés par ces auteurs sont donc tout à fait analogues à ceux que nous avons obtenus avec les monoalcools primaires.

égalité de concentration moléculaire dans la solution, l'adsorption est plus forte pour l'acide trichloracétique que pour l'acide acétique, la courbe qui représente $1/s$ en fonction de $1/x$ tendant encore vers la même ordonnée à l'origine que pour les alcools et les autres acides examinés.



§ 20. — Polyacides

Le tableau 22 donne les résultats relatifs à l'adsorption de quelques polyacides :



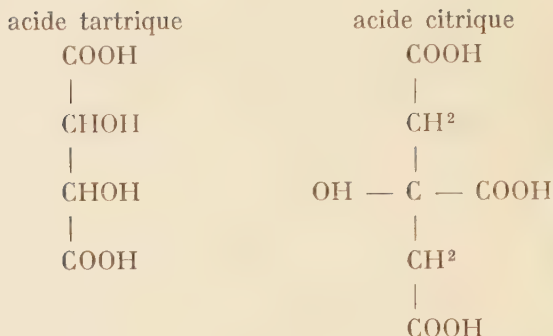


TABLEAU 22
Adsorption des polyacides (charbon 2)

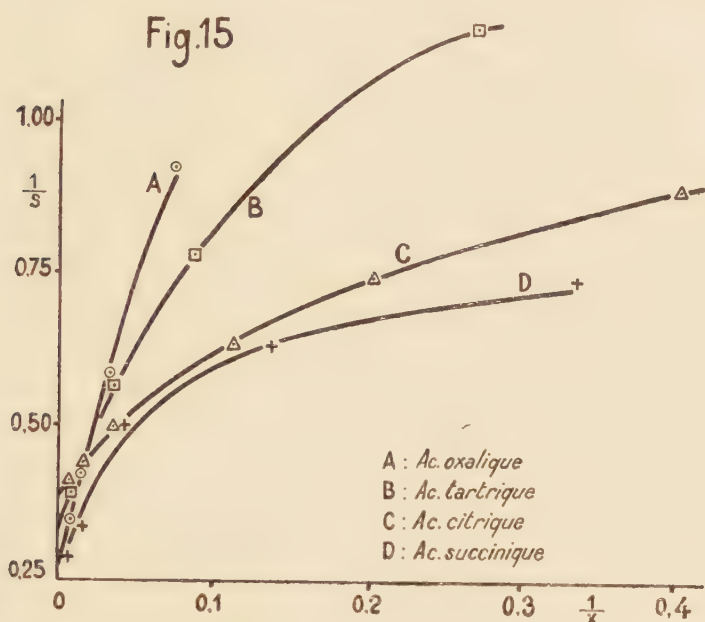
x_0	ACIDE OXALIQUE		ACIDE SUCCINIQUE		ACIDE TARTRIQUE		ACIDE CITRIQUE	
	x	s	x	s	x	s	x	s
12,5	6,1	0,64	1,8	1,07	3,8	0,87	2,0	1,05
25	14,1	1,09	7,4	1,76	12,1	1,29	9,1	1,59
50	32,7	1,73	26,1	2,43	32,3	1,77	29,9	2,01
100	76,2	2,38	69,6	3,04	78,3	2,17	76,8	2,32
200	170,8	2,92	164,5	3,55	174,6	2,54	175,4	2,46

On voit que l'acide tartrique dont la molécule peut être considérée comme résultant de la substitution de deux radicaux oxhydrides à un atome d'hydrogène des radicaux CH^2 dans une molécule d'acide succinique est moins adsorbé que ce dernier acide. D'après E. E. Linner et R. A. Gortner¹ on observe également une diminution d'adsorption lorsqu'on substitue un radical oxhydryle à un atome d'hydrogène dans un radical CH^3 ou CH^2 des molécules d'acide gras. Nous avons signalé § 16 qu'il en était de même lorsque la substitution était faite dans les molécules d'un alcool primaire de la série grasse. Il y a donc, de ce point de vue, une certaine analogie entre les alcools et les acides étudiés. On peut également remarquer que l'acide tartrique est mieux adsorbé que l'érythrol (cf. § 16).

Cette remarque s'accorde avec celle que nous avons faite relativement à l'adsorption des monoacides et des monoalcools pri-

1. E. E. LINNEN et R. A. GORTNER, *loc. cit.*

maires de la série grasse, ceux-ci étant moins adsorbables que ceux-là pour un même nombre d'atomes de carbone dans la molécule. On peut interpréter cette différence d'adsorbabilité en admettant que la substitution d'un groupement CH_2OH à un groupement COOH entraîne un accroissement de l'affinité de la molécule organique pour l'eau, ce qui a pour effet de diminuer l'affinité résultante de la molécule pour les molécules actives du charbon.



Sur la figure 15 nous avons représenté les valeurs de $1/s$ en fonction de $1/x$ pour les polyacides précédents. Comme pour les monoacides, on obtient des courbes légèrement concaves vers l'axe des abscisses, ce qui peut s'interpréter qualitativement d'une manière analogue. La formule de Langmuir-Perrin généralisée ne convient pas davantage.

L'ordonnée à l'origine des diverses courbes va, comme dans le cas des polyalcools, en augmentant avec le nombre des groupements hydrocarbonés que comporte la molécule ; elle est sensiblement la même pour l'acide oxalique et l'acide succinique ; elle est plus

grande pour l'acide tartrique et augmente encore avec l'acide citrique. Ainsi, comme pour les polyalcools, on voit que dans le cas des polyacides, le nombre des molécules fixées, pour des concentrations théoriquement infinies, c'est-à-dire lorsque la saturation est réalisée, va en diminuant à mesure qu'augmente le nombre des groupements hydrocarbonés que comporte la molécule¹. Il est remarquable que l'on trouve, pour l'ordonnée à l'origine relative à l'acide tartrique dont la molécule comporte quatre groupements hydrocarbonés, une valeur très voisine de celle relative à l'érythrol qui comporte le même nombre de groupements hydrocarbonés. C'est là un argument de plus en faveur de l'hypothèse d'après laquelle la fixation sur le charbon se produit par les groupements hydrocarbonés.

Le point important à signaler pour les acides est que leur adsorption en solution aqueuse ne paraît suivre rigoureusement aucune loi simple d'adsorption ayant un fondement théorique, ce qui n'est pas surprenant, étant donné que les solutions d'acide ont une constitution très complexe puisqu'on y trouve en dehors des molécules non dissociées des anions et des ions H^+ ; la proportion des constituants variant régulièrement avec la dilution, on a affaire ici, en réalité, à une solution renfermant plusieurs constituants susceptibles d'être fixés, avec cette complication, par rapport à certains mélanges dont l'adsorption sera envisagée ultérieurement, que l'on ne connaît pas la composition du milieu soumis à l'adsorption à mesure que se modifie la concentration.

§ 21. — Conclusion

Les mesures relatives à la fixation par le charbon d'un certain nombre de corps de la chimie organique pris en solution aqueuse montrent que le phénomène d'adsorption semble se compliquer progressivement en même temps que la molécule des composés organiques. Seuls les monoalcools primaires obéissent à la formule d'adsorption très simple de Langmuir-Perrin ; pour tous les autres types de composés envisagés il faut faire intervenir la formule de

1. Ce résultat confirme les résultats obtenus par P. SURUN (*C.-R.*, 1926, t. 182, p. 1544).

Langmuir-Perrin généralisée dans laquelle la concentration d'équilibre du constituant dans la solution intervient par une puissance m inférieure à l'unité.

Dans tous les cas, il semble que les composés organiques soient fixés sur les molécules actives du charbon par leurs groupements hydrocarbonés ; les molécules adsorbées se trouvant orientées par rapport à la surface de l'adsorbant conformément aux conceptions de Harkins.

La substitution d'un radical oxhydrile à un atome d'hydrogène a pour effet dans tous les cas étudiés de diminuer l'adsorption sur le charbon ; ce résultat assez général peut s'interpréter en admettant qu'une telle substitution entraîne un accroissement de l'affinité de la molécule organique pour l'eau servant de solvant, ce qui a pour effet de diminuer l'affinité résultante de la molécule pour les molécules actives du charbon.

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption de solutions aqueuses comportant deux substances dissoutes

§ 22. — *Considérations générales*

Les phénomènes d'adsorption qui se produisent à la surface de séparation d'un corps adsorbant et d'une solution renfermant deux substances dissoutes n'ont jusqu'ici fait l'objet que d'un assez petit nombre de recherches dont le résultat le plus net a été d'établir que les phénomènes envisagés étaient en général beaucoup plus complexes que ceux relatifs aux solutions contenant une seule substance dissoute ¹.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'adsorption par le charbon de solutions aqueuses comportant deux substances dissoutes dont l'une au moins est dosable séparément par une méthode appropriée, le dosage de l'autre substance pouvant être déduit du dosage précédent et de mesures réfractométriques comme nous l'avons indiqué § 11. Dans ce chapitre nous nous bornerons à rapporter un certain nombre de résultats expérimentaux et à formuler quelques remarques d'ordre qualitatif auxquelles conduit l'examen de ces résultats.

Nos expériences ont porté sur les mélanges binaires suivants :

1. Acides organiques et alcools.
2. Alcools et polyalcools.

1. FREUNDLICH, *Kapillarchemie*, (loc. cit. § 1), p. 276. — H.-P. KRUYT, *Les colloïdes*, Alcan, Paris, 1933, p. 45. — R. DUBRISAY, *Phénomènes colloïdaux*, Coll. A. Collin, Paris, 1936, p. 95. — N. A. YAJNIK et T. Ch. RANA, *Journ. Phys. Chem.*, 1924, t. 28, p. 267.

3. Phénol et alcools.

4. Phénol et acides organiques.

5. Substances tensio-actives et électrolytes.

Les expériences ont été conduites de diverses manières :

1° Dans un premier groupe de recherches les concentrations initiales des deux constituants dans les solutions sur lesquelles étaient effectuées les mesures d'adsorption conservaient dans toutes les expériences un rapport invariable. On opérait sur une même solution complexe qu'on diluait progressivement.

2° Dans un deuxième groupe de recherches les mesures d'adsorption ont été effectuées sur des solutions dans lesquelles la concentration initiale de l'un des constituants demeurait invariable, l'autre constituant étant pris sous des concentrations progressivement croissantes.

Nous nous sommes toujours assuré qu'à la température moyenne des expériences (18°) et aux concentrations adoptées aucune réaction appréciable ne se produit au sein des mélanges pendant la durée des mesures.

Nous nous sommes également assuré que, pour chaque couple de substances étudiées, l'adsorption se présente comme un phénomène réversible.

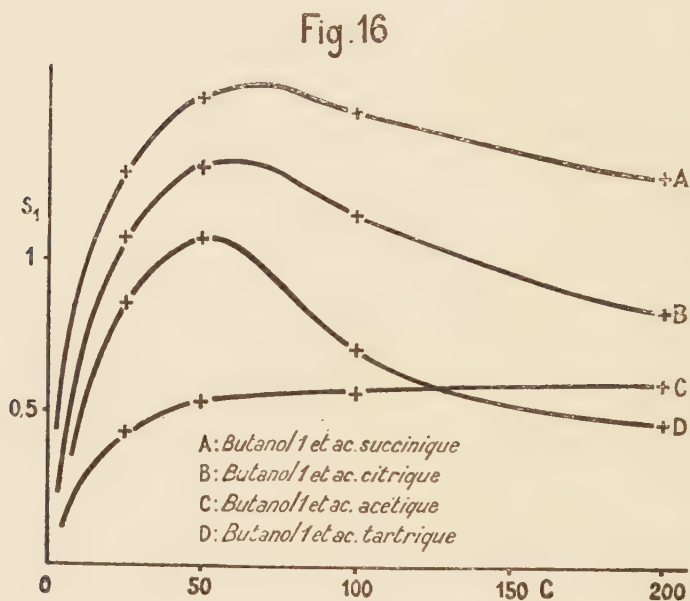
§ 23. — *Acides organiques et alcools*

Nous avons étudié les acides : acétique, trichloracétique, succinique, tartrique, citrique, successivement associés aux alcools suivants : propanol 1, butanol 1, méthyl 3 butanol 1 (alcool isoamylique). Nous avons également effectué quelques mesures sur des mélanges d'acide butyrique et de butanol 1. Dans tout ce qui suivra, les concentrations relatives aux acides seront affectées de l'indice 1, celles relatives aux alcools de l'indice 2.

1° *Etude de l'adsorption de mélanges équimoléculaires en acide et alcool.* — Ayant préparé une solution aqueuse contenant l'acide et l'alcool sous la même concentration ($200 \frac{N}{1000}$) nous avons

étudié l'adsorption par le charbon de la solution initiale et de solutions de plus en plus diluées. Les résultats sont consignés dans le tableau 23 où l'on a représenté par C la concentration commune en millimol. g. par litre de chacun des constituants dans le mélange soumis à l'adsorption, par s'_1 et s'_2 les concentrations de l'acide et de l'alcool adsorbés sur le charbon en millimol. g. par g.

Les résultats obtenus indiquent que la concentration s'_2 de l'alcool sur le charbon augmente constamment en fonction de la con-



centration initiale C mais qu'il n'en est pas toujours ainsi de la concentration s'_1 de l'acide sur le charbon : si l'acide se trouve en présence d'un alcool très adsorbable (butanol 1 ou méthyl 3 butanol 1) s'_1 commence en général par croître en fonction de C , passe par un maximum puis décroît. C'est ce qu'illustrent les courbes de la figure 16.

TABLEAU 23

*Adsorption de mélanges équimoléculaires en acide et en alcool
(charbon 2)*

ACIDE ACÉTIQUE ET ALCOOLS

C	PROPANOL I			BUTANOL I			MÉTHYL 3 BUTANOL I		
	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$
25	0,73	1,00	0,73	0,42	1,79	0,23	0,23	2,19	0,10
50	0,97	1,80	0,54	0,53	3,12	0,17	0,27	3,98	0,07
100	1,26	3,00	0,42	0,55	4,50	0,12	0,22	5,56	0,04
200	1,39	3,48	0,40	0,59	5,13	0,11	0,17	6,10	0,03

ACIDE BUTYRIQUE ET BUTANOL I

C	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$
12,5	1,01	0,80	1,26
25	1,69	1,38	1,22
50	2,50	2,21	1,13
100	3,17	3,01	1,05
200	3,72	3,93	0,94

ACIDE TRICHLORACÉTIQUE ET ALCOOLS

C	PROPANOL I			BUTANOL I			MÉTHYL 3 BUTANOL I		
	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$
25	1,12	0,93	1,20	1,04	1,67	0,62	0,92	2,17	0,42
50	1,85	1,59	1,16	1,69	2,83	0,59	1,51	3,75	0,40
100	2,70	2,58	1,05	2,43	4,18	0,58	1,93	4,85	0,39
200	3,48	3,30	1,01	3,06	4,77	0,64	2,22	6,50	0,36

TABLEAU 23 (suite)

ACIDE SUCCINIQUE ET ALCOOLS

C	PROPANOL I			BUTANOL I			MÉTHYL 3 BUTANOL I		
	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$
25	1,50	0,66	2,27	1,28	1,21	1,06	1,02	1,90	0,54
50	2,11	1,23	1,71	1,52	2,20	0,69	0,91	3,40	0,27
100	2,48	1,84	1,34	1,47	3,57	0,41	0,56	5,07	0,11
200	2,64	2,69	1,02	1,26	4,89	0,26	0,42	5,80	0,07

ACIDE TARTRIQUE ET ALCOOLS

C	PROPANOL I			BUTANOL I			MÉTHYL 3 BUTANOL I		
	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$
25	1,02	0,56	1,82	0,84	1,37	0,61	0,22	2,15	0,10
50	1,32	1,10	1,20	1,05	2,60	0,40	0,28	3,90	0,07
100	1,45	1,70	0,85	0,69	4,35	0,16	0,16	5,30	0,03
200	1,38	2,80	0,49	0,45	5,15	0,09	0,04	5,95	0,01

ACIDE CITRIQUE ET ALCOOLS

C	PROPANOL I			BUTANOL I			MÉTHYL 3 BUTANOL I		
	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$	s' ₁	s' ₂	$\frac{s'_1}{s'_2}$
25	1,14	0,32	3,56	1,06	1,08	0,97	1,00	1,44	0,69
50	1,69	0,72	2,34	1,29	2,16	0,59	0,82	2,87	0,28
100	1,79	1,53	1,17	1,13	4,30	0,26	0,40	4,41	0,09
200	1,84	1,87	0,98	0,82	5,05	0,16	0,10	5,95	0,02

De plus, dans tous les mélanges équimoléculaires envisagés, le rapport $\frac{s'_1}{s'_2}$ des concentrations de l'acide et de l'alcool sur le char-

bon prend des valeurs de plus en plus faibles à mesure que croît la concentration initiale C.

2° *Influence de l'un des constituants sur l'adsorption de l'autre.* — Nous avons étudié l'adsorption de chaque alcool pris sous des concentrations 25, 50, 100, 200 $\frac{N}{1000}$ seul ou associé avec une concentration identique des divers acides et inversement l'adsorption des divers acides pris sous des concentrations de 25, 50, 100, 200 $\frac{N}{1000}$ soit seuls, soit associés avec une concentration identique des divers alcools. Le tableau 24 donne, pour diverses concentrations initiales C_2 des alcools, les concentrations d'adsorption s_2 sur le charbon lorsque les alcools existent seuls dans la solution et les concentrations d'adsorption s'_2 lorsqu'ils sont associés dans le mélange initial à une concentration égale des divers acides. Le tableau 25 donne, pour diverses concentrations initiales C_1 en acide, les concentrations d'adsorption s_1 sur le charbon lorsque les acides existent seuls dans la solution et les concentrations s'_1 lorsqu'ils sont associés dans le mélange initial à une concentration égale des divers alcools.

Dans tous les cas, les résultats obtenus indiquent nettement que la présence de l'alcool a toujours pour effet de diminuer l'adsorption de l'acide et que de la même manière la présence de l'acide a toujours pour effet de diminuer l'adsorption de l'alcool.

TABLEAU 24
Influence des acides sur l'adsorption des alcools (charbon 2)

INFLUENCE DES DIVERS ACIDES SUR L'ADSORPTION DU PROPANOL I

C_2	s_2	ACIDE ACÉTIQUE		ACIDE TRICHLOR.		ACIDE SUCCIN.		ACIDE TARTR.		ACIDE CITRIQUE	
		s'_2	s'_2	s'_2	s'_2	s'_2	s'_2	s'_2	s'_2	s'_2	s'_2
		s_2	s_2	s_2	s_2	s_2	s_2	s_2	s_2	s_2	s_2
25	1,14	1,00	0,88	0,93	0,81	0,66	0,58	0,56	0,49	0,32	0,28
50	2,03	1,80	0,88	1,59	0,78	1,23	0,60	1,10	0,54	0,72	0,35
100	3,13	3,00	0,96	2,58	0,82	1,84	0,59	1,70	0,54	1,53	0,48
200	4,20	3,48	0,83	3,30	0,86	2,69	0,64	2,80	0,66	1,87	0,45

TABLEAU 24 (suite)

INFLUENCE DES DIVERS ACIDES SUR L'ADSORPTION DU BUTANOL I

C ₂	s ₂	ACIDE ACÉTIQUE		ACIDE TRICHLORACÉTIQUE		ACIDE BUTYRIQUE	
		s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$
			s ₂		s ₂		s ₂
25	1,89	1,79	0,95	1,67	0,93	1,38	0,73
50	3,32	3,12	0,94	2,83	0,91	2,21	0,66
100	5,00	4,50	0,92	4,18	0,84	3,01	0,62
200	5,70	5,13	0,90	4,77	0,83	3,93	0,69

C ₂	s ₂	ACIDE SUCCINIQUE		ACIDE TARTRIQUE		ACIDE CITRIQUE	
		s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$
			s ₂		s ₂		s ₂
25	1,89	1,21	0,64	1,37	0,72	1,08	0,57
50	3,32	2,20	0,66	2,60	0,78	2,16	0,65
100	5,00	3,57	0,71	4,35	0,87	4,30	0,86
200	5,70	4,89	0,85	5,15	0,90	5,05	0,88

INFLUENCE DES DIVERS ACIDES SUR L'ADSORPTION DU MÉTHYL 3 BUTANOL I

C ₂	s ₂	ACIDE ACÉTIQUE		ACIDE TRICHLOR.		ACIDE SUCCINIQ.		ACIDE TARTRIQ.		ACIDE CITRIQUE	
		s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$
			s ₂		s ₂		s ₂		s ₂		s ₂
25	2,26	2,19	0,96	2,17	0,96	1,90	0,84	2,15	0,95	1,44	0,64
50	4,10	3,98	0,97	3,75	0,91	3,40	0,83	3,90	0,95	2,87	0,70
100	5,79	5,56	0,96	4,85	0,83	5,07	0,87	5,30	0,92	4,41	0,87
200	6,20	6,10	0,98	6,05	0,97	5,80	0,93	5,95	0,96	5,95	0,96

Des remarques analogues ont déjà été formulées, à propos d'autres couples de substances, par divers auteurs, notamment par L. Michaelis et P. Rona¹, P. Rona et H. Von Toth², Abderhalden et

1. L. MICHAELIS et P. RONA, *Bioch. Zeits.*, 1909, t. 15, p. 196.

2. P. RONA et K. von TOTH, *Bioch. Zeits.*, 1914, t. 64, p. 288.

TABLEAU 25

Influence des alcools sur l'adsorption des acides (charbon 2)

INFLUENCE DES DIVERS ALCOOLS SUR L'ADSORPTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

C ₁	s ₁	PROPANOL I		BUTANOL I		MÉTHYL 3 BUTANOL I	
		s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$
			s ₁		s ₁		s ₁
25	1,02	0,73	0,71	0,42	0,41	0,23	0,22
50	1,52	0,97	0,64	0,53	0,35	0,27	0,17
100	2,16	1,26	0,58	0,55	0,25	0,22	0,10
200	2,68	1,39	0,52	0,59	0,22	0,17	0,06

INFLUENCE DU BUTANOL I SUR L'ADSORPTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE

C ₁	s ₁	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$
12,5	1,11	1,01	0,91
25	1,95	1,69	0,86
50	3,19	2,50	0,78
100	4,74	3,17	0,67
200	5,56	3,72	0,67

INFLUENCE DES DIVERS ALCOOLS SUR L'ADSORPTION DE L'ACIDE TRICHLORACÉT.

C ₁	s ₁	PROPANOL I		BUTANOL I		MÉTHYL 3 BUTANOL I	
		s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$
			s ₁		s ₁		s ₁
25	1,25	1,12	0,90	1,04	0,83	0,92	0,73
50	1,92	1,85	0,96	1,69	0,88	1,51	0,78
100	2,87	2,70	0,94	2,43	0,85	1,93	0,67
200	3,84	3,48	0,90	3,06	0,79	2,22	0,57

TABLEAU 25 (suite)

INFLUENCE DES DIVERS ALCOOLS SUR L'ADSORPTION DE L'ACIDE TARTRIQUE

C ₁	s ₁	PROPANOL I		BUTANOL I		MÉTHYL I BUTANOL I	
		s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$
			s ₁		s ₁		s ₁
25	1,29	1,02	0,79	0,84	0,65	0,22	0,17
50	1,77	1,32	0,74	1,05	0,59	0,28	0,16
100	2,17	1,45	0,67	0,69	0,32	0,16	0,07
200	2,54	1,38	0,54	0,45	0,18	0,04	0,02

INFLUENCE DES DIVERS ALCOOLS SUR L'ADSORPTION DE L'ACIDE CITRIQUE

C ₁	s ₁	PROPANOL I		BUTANOL I		MÉTHYL 3 BUTANOL I	
		s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$	s' ₁	$\frac{s'_1}{s_1}$
			s ₁		s ₁		s ₁
25	1,59	1,14	0,72	1,06	0,67	1,00	0,63
50	2,01	1,69	0,84	1,29	0,64	0,82	0,41
100	2,32	1,79	0,77	1,13	0,49	0,40	0,17
200	2,46	1,84	0,75	0,82	0,33	0,10	0,04

Fodor¹, Geloso et M^{lle} Lévy², M^{lle} Lévy³, Ockrent⁴, Zondeck et Bansi⁵, W. J. Jones, R. A. Hudson, J. J. Jones⁶.

Les divers alcools réduisent de manière différente l'adsorption d'un même acide. Si, pour une valeur quelconque de la concentration initiale C₁, l'on considère le rapport s'₁/s₁ (cf. tableau 25) qui exprime la concentration d'adsorption de l'acide en présence des alcools rapportée à la concentration d'adsorption de l'acide

1. ABDERHALDEN et FODOR, *Fermentforsch.*, 1918, t. 2, p. 211.

2. GELOSO et M^{lle} LEVY, *C.-R.*, 1928, t. 186, p. 35.

3. M^{lle} LEVY, *C.-R.*, 1928, t. 186, p. 1619.

4. OCKRENT, *Journ. Chem. Soc.*, février 1932, p. 613.

5. ZONDECK et BANSI, *Bioch. Zeits*, 1928, t. 195, p. 376.

6. W. J. JONES, R. A. HUDSON, J. J. JONES, *Journ. Chem. Soc.*, février 1938, p. 269.

pris isolément, on constate que ce rapport prend des valeurs de plus en plus faibles lorsqu'on envisage les alcools dans l'ordre suivant : propanol 1, butanol 1, méthyl 3 butanol 1.

On peut en conclure que dans les solutions étudiées où l'acide et l'alcool ont la même concentration initiale, l'influence de l'alcool sur l'adsorption de l'acide est d'autant plus sensible que la concentration est plus élevée et que l'alcool est lui-même plus adsorbable. Cette conclusion est à rapprocher de celle indiquée par P. Rona et K. von Toth¹ relativement à l'influence exercée par les acides gras et les uréthanes sur l'adsorption du glucose par le charbon de sang.

Les divers acides réduisent de même de manière différente l'adsorption d'un même alcool et la considération du rapport s'_2/s_2 (cf. tableau 24) conduit à des remarques analogues à celles que nous venons de formuler; mais, en général, pour un couple de substances données, le rapport s'_2/s_2 augmente légèrement avec la concentration de la solution alors que, dans les mêmes conditions, le rapport s'_1/s_1 diminuait. L'influence exercée par l'acide sur l'adsorption de l'alcool s'atténue donc à mesure que la concentration croît et, pour des valeurs assez élevées de la concentration, elle est sensiblement nulle lorsqu'il s'agit des alcools les plus adsorbables, la valeur du rapport s'_2/s_2 étant alors voisine de 1.

Afin de mieux préciser dans un cas déterminé l'influence des deux constituants sur les phénomènes d'adsorption qu'ils présentent avec le charbon, nous avons étudié d'une manière plus complète des mélanges d'acide acétique et de butanol 1. Deux séries d'expériences ont été faites; dans l'une d'elles, la concentration du butanol 1 était maintenue constante et égale à $100 \frac{N}{1000}$, celle de l'acide prenant des valeurs croissantes depuis 0 jusqu'à $200 \frac{N}{1000}$; dans l'autre, la concentration de l'acide acétique était maintenue constante et égale à $100 \frac{N}{1000}$, celle de l'alcool prenant des valeurs croissantes depuis 0 jusqu'à $200 \frac{N}{1000}$. La première série

1. Loc. cit.

faisait connaître l'influence qu'exercent des concentrations croissantes d'acide acétique sur l'adsorption du butanol tandis que les expériences de la deuxième série font connaître l'influence qu'exerce le butanol pris sous des concentrations croissantes sur l'adsorption de l'acide acétique. Dans la première partie du tableau 26 qui exprime l'influence de l'acide acétique sur l'adsorption du butanol 1, on a indiqué pour diverses concentrations C_1 en acide du mélange les valeurs s'_1 et s'_2 des concentrations de l'acide et de l'alcool sur le charbon.

Dans la deuxième partie de ce tableau qui exprime l'influence du butanol 1 sur l'adsorption de l'acide acétique, on a indiqué, pour diverses concentrations C_2 en alcool du mélange, les valeurs s'_1 et s'_2 des concentrations de l'acide et de l'alcool sur le charbon.

On voit que, pour une concentration constante d'alcool, l'adsorption que cette substance éprouve sur le charbon va en diminuant assez rapidement à mesure que croît la concentration de l'acide et que, pour une concentration constante de l'acide dans la solution, la concentration de l'acide sur l'adsorbant va en diminuant très rapidement à mesure que croît la concentration de l'alcool dans la solution.

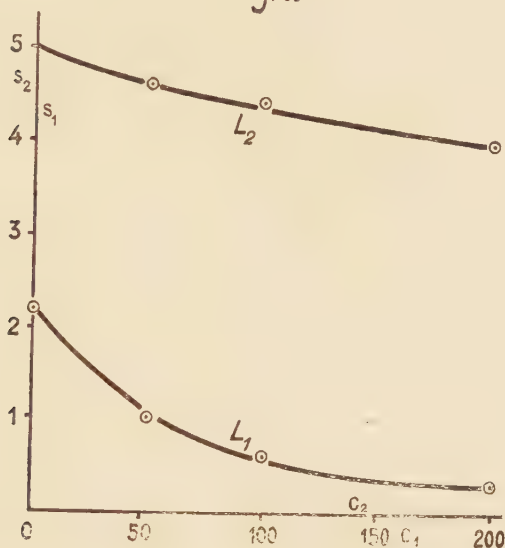
TABLEAU 26

<i>Influence de l'acide acétique sur l'adsorption du butanol I (CHARBON 2)</i>				<i>Influence du butanol I sur l'adsorption de l'acide acétique (CHARBON 2)</i>			
C_2	C_1	s'_2	s'_1	C_1	C_2	s'_1	s'_2
100	0	5,00	»	100	0	2,16	»
100	50	4,65	0,34	100	50	0,98	2,71
100	100	4,45	0,59	100	100	0,59	4,45
100	200	4,06	1,04	100	200	0,32	5,84

C'est ce qu'illustrent les graphiques de la figure 17, la courbe L_1 représentant comment varie l'adsorption de l'acide dans le mélange en fonction de la concentration C_2 en alcool et la courbe L_2 représentant comment varie l'adsorption de l'alcool à mesure que croît la concentration C_1 en acide.

Ces courbes montrent nettement que l'action retardatrice qu'exerce la présence de l'alcool sur l'adsorption de l'acide est beaucoup plus accentuée que celle qu'exerce la présence de l'acide sur l'adsorption de l'alcool. Ceci est à rapprocher du fait que lorsque l'alcool et l'acide sont pris isolément, l'alcool est beaucoup plus fortement adsorbé que l'acide.

Fig.17



§ 24. — Monoalcools et polyalcools ou sucres

Les expériences d'adsorption ont été conduites comme dans le cas de solutions renfermant un alcool et un acide. Le tableau 27 donne les concentrations d'adsorption s'_1 et s'_2 (en millimol. g. par g.) du monoalcool et du second constituant ainsi que les valeurs du rapport s'_2/s'_1 pour les couples : propanol 1 et mannitol,

butanol 1 et saccharose,

dans des solutions où les concentrations initiales des deux constituants sont égales entre elles. Le tableau 28 donne les concentrations d'adsorption s_1 et s_2 correspondant à l'adsorption de chaque constituant pris isolément sous la concentration C.

TABLEAU 27

Adsorption de mélanges équimoléculaires

PROPANOL I ET MANNITOL (CHARBON 2)				BUTANOL I ET SACCHAROSE (CHARBON 3) ¹			
C	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$	C	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$
12,5	0,53	0,39	0,73	5	0,37	0,45	1,22
25	0,95	0,54	0,57	10	0,60	0,79	1,31
50	1,55	0,67	0,43	20	1,06	0,99	0,93
100	2,28	0,74	0,32	40	1,51	1,07	0,71

TABLEAU 28

PROPANOL I			MANNITOL			BUTANOL I			SACCHAROSE		
C			s_1			s_2			C		
12,5			0,60			0,46			5		
25			1,14			0,74			10		
50			2,03			1,08			20		
100			3,13			1,48			40		

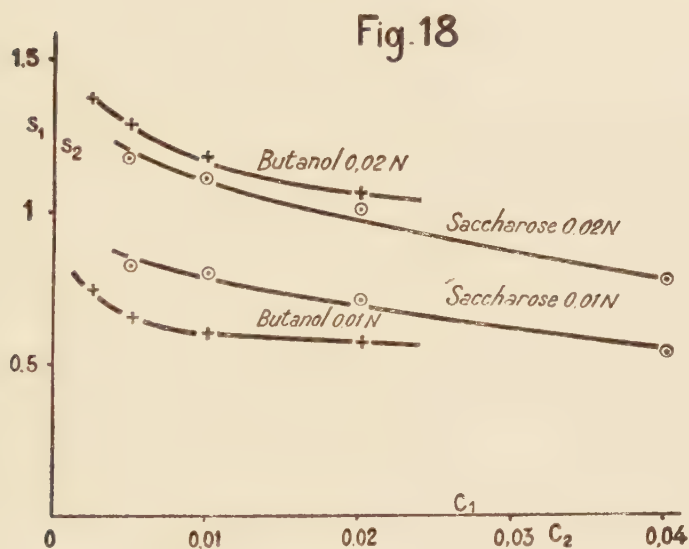
Si l'on compare les concentrations d'adsorption s'_1 et s'_2 dans les mélanges aux concentrations d'adsorption s_1 et s_2 relatives à chaque constituant pris isolément sous la concentration initiale C on voit que les valeurs obtenues pour s'_1 et s'_2 sont, dans tous les cas, inférieures aux valeurs obtenues pour s_1 et s_2 : la présence de l'un des constituants a toujours pour effet de réduire l'adsorption de l'autre constituant.

D'autre part, le tableau 27 montre que le rapport s'_2/s'_1 des concentrations du mannitol et du propanol sur le charbon prend des valeurs de plus en plus faibles à mesure que la concentration initiale C augmente. Il en est de même pour le rapport s'_2/s'_1 des concentrations d'adsorption du saccharose et du butanol. On re-

1. Ce charbon animal Merck pour analyses n'a été utilisé qu'exceptionnellement. Il avait d'ailleurs un pouvoir adsorbant sensiblement égal à celui du charbon 2.

trouve ici un résultat analogue à celui que nous avons signalé dans le cas de solutions renfermant un monoalcool et un polyacide.

Dans le but de mieux préciser l'influence des deux constituants sur les phénomènes d'adsorption, nous avons effectué quelques mesures sur une série de solutions renfermant initialement l'un des constituants sous une concentration invariable C_1 , l'autre constituant étant pris sous des concentrations croissantes ; nous avons répété les expériences sur d'autres séries de solutions analogues aux précédentes, la concentration du premier constituant ayant successivement des valeurs égales à $2 C_1$, $3 C_1$, etc.



Nous nous bornerons à reproduire sur la figure 18 les courbes L_1 représentant comment varie pour quelques séries de solutions où le butanol a successivement une concentration égale à C_1 , $2 C_1$, $3 C_1$..., la concentration d'adsorption s'_1 de cette substance en fonction de la concentration C_2 en saccharose, et les courbes L_2 représentant de façon analogue l'influence que l'alcool exerce sous des

concentrations croissantes sur l'adsorption du saccharose pris successivement sous les concentrations C_2 , $2 C_2$...

Ces courbes montrent que, sauf aux très faibles concentrations, l'influence exercée par la présence du butanol sur l'adsorption du saccharose est plus accentuée que celle qu'exerce la présence du saccharose sur l'adsorption du butanol.

§ 25. — *Phénol et alcools*

PHÉNOL ET ALCOOLS PRIMAIRES. — Nos expériences ont porté sur des solutions aqueuses renfermant du phénol et un alcool primaire de la série grasse. Dans tout ce qui suivra, les concentrations relatives au phénol seront affectées de l'indice 1, celles relatives aux alcools de l'indice 2; les concentrations dans la solution étant exprimées en millimol. g. par l. et les concentrations d'adsorption en millimol. g. par g.

1° *Etude de l'adsorption de mélanges équimoléculaires en phénol et en alcool.* — Ayant préparé une solution contenant le phénol et l'alcool sous la même concentration $200 \frac{N}{1000}$, nous avons étudié l'adsorption par le charbon de la solution initiale et de solutions de plus en plus diluées.

Le tableau 29 donne les concentrations d'adsorption s'_1 et s'_2 du phénol et de l'alcool correspondant à une valeur C de la concentration initiale en acide ou en alcool.

TABLEAU 29

Adsorption de mélanges équimoléculaires en phénol et en alcool (charbon 2)

C	PHÉNOL ET PROPANOL I			PHÉNOL ET BUTANOL I			PHÉNOL ET MÉTHYL 3 BUTANOL I		
	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$
12,5	1,22	0,46	0,38	1,21	0,90	0,74	1,21	0,97	0,80
25	2,38	0,72	0,30	2,30	1,42	0,62	2,28	1,74	0,76
50	4,01	0,97	0,24	3,69	1,85	0,50	3,27	2,46	0,75
100	5,25	1,14	0,22	4,70	2,17	0,46	3,98	3,13	0,78

Les résultats précédents indiquent que, dans une solution de concentration C croissante, les quantités s'_1 et s'_2 de phénol et d'alcool adsorbés vont toujours en augmentant mais que le rapport s'_2/s'_1 prend des valeurs de plus en plus faibles et toujours inférieures à l'unité. Cette dernière constatation met en relief l'affinité toute particulière que le charbon animal manifeste à l'égard du phénol.

2° *Influence de l'un des constituants sur l'adsorption de l'autre.* — Nous avons étudié l'adsorption du phénol pris sous des concentrations 12,5, 25, 50, 100 $\frac{N}{1000}$ seul ou associé avec une égale concentration des divers alcools et inversement l'adsorption des divers alcools pris sous des concentrations 12,5, 25, 50, 100 $\frac{N}{1000}$ soit seuls soit associés avec une égale concentration de phénol.

TABLEAU 30

Influence des divers alcools sur l'adsorption du phénol

C_1	s_1	PROPANOL I		BUTANOL I		MÉTHYL 3 BUTANOL I	
		s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$	s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$	s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$
			s_1		s_1		s_1
12,5	1,23	1,22	0,99	1,21	0,98	1,21	0,98
25	2,40	2,38	0,99	2,30	0,96	2,28	0,95
50	4,21	4,01	0,95	3,69	0,88	3,27	0,78
100	5,48	5,25	0,96	4,70	0,86	3,98	0,73

Le tableau 30 donne pour diverses concentrations initiales C_1 du phénol les concentrations d'adsorption s_1 sur le charbon lorsque le phénol existe seul dans la solution et les concentrations d'adsorption s'_1 lorsqu'il est associé dans le mélange initial à une concentration égale d'alcool.

Le tableau 31 donne pour diverses concentrations initiales C_2 des alcools les concentrations d'adsorption s_2 lorsque les alcools existent seuls dans la solution et les concentrations d'adsorption

s'_2 lorsqu'ils sont associés dans le mélange initial à une concentration égale de phénol.

TABLEAU 31
Influence du phénol sur l'adsorption des divers alcools

C ₂	PROPANOL I			BUTANOL I			MÉTHYL 3 BUTANOL I		
	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$
			s ₂			s ₂			s ₂
12,5	0,60	0,46	0,77	1,00	0,90	0,90	1,16	0,97	0,84
25	1,14	0,72	0,63	1,89	1,42	0,75	2,26	1,74	0,77
50	2,03	0,97	0,48	3,32	1,85	0,56	4,10	2,46	0,60
100	3,13	1,14	0,36	5,00	2,17	0,43	5,79	3,13	0,54

De l'examen des résultats précédents, on peut conclure que la présence du phénol a toujours pour effet de réduire notablement l'adsorption des alcools et que de la même manière la présence des alcools a toujours pour effet de réduire légèrement l'adsorption du phénol.

Les divers alcools réduisent de manière différente l'adsorption du phénol comme il est facile de s'en rendre compte en calculant les valeurs du rapport s'_1/s_1 , mais, pour de faibles valeurs de la concentration C₁, ce rapport a une valeur voisine de 1, quelle que soit la nature de l'alcool associé au phénol, ce qui traduit une influence minime de l'alcool sur l'adsorption du phénol; pour des concentrations de plus en plus élevées, ce rapport prend des valeurs assez nettement inférieures à l'unité et qui s'en écartent d'autant plus que l'on a affaire à un alcool plus adsorbable.

De même l'examen des valeurs prises par le rapport s'_2/s_2 des concentrations d'adsorption de l'alcool sur le charbon conduit à une conclusion analogue à celle que nous venons d'indiquer, la présence du phénol entraînant une diminution d'autant plus marquée de l'adsorption des alcools que ceux-ci sont moins adsorbables et l'écart que l'expression s'_2/s_2 présente par rapport à l'unité s'accroissant à mesure que la concentration augmente.

PHÉNOL ET POLYALCOOLS. — Nous avons également fait un certain nombre d'expériences sur l'adsorption des mélanges de phénol

ou d'orthocrésol et de divers polyalcools ou sucres (glycérol, érythrol, mannitol, saccharose). Ces expériences ont été effectuées en prenant comme adsorbant le charbon 1 différent de celui qui nous avait servi pour les monoalcools. Nous mentionnerons quelques uns des résultats obtenus dans le tableau 32, les concentrations étant exprimées non en millimol. g. comme dans les tableaux antérieurs mais en mg. Les résultats obtenus par substitution de l'orthocrésol au phénol ne diffèrent pas sensiblement des précédents ¹.

TABLEAU 32

Adsorption de mélanges de phénol et de saccharose

C_1	C_2	x'_1	s'_1	x'_2	s'_2
250	250	9,4	48,1	96,1	30,8
500	500	29,6	94,0	294,8	41,0
1000	1000	161,7	167,7	923,0	15,4

Adsorption de mélanges de phénol et de mannitol

C_1	C_2	x'_1	s'_1	x'_2	s'_2
500	500	27,5	94,5	477,4	4,5
1000	1000	157,0	168,6	973,7	5,3
2000	2000	925,0	215,0	1972,5	5,5

Concentrations d'adsorption s du phénol, du saccharose, et du mannitol pris isolément sous la concentration C

C	s		
	PHÉNOL	SACCHAROSE	MANNITOL
250	48,3	47,9	11,8
500	95,3	84,1	20,4
1000	173,3	105,0	31,7
2000	223,0	121,1	49,5

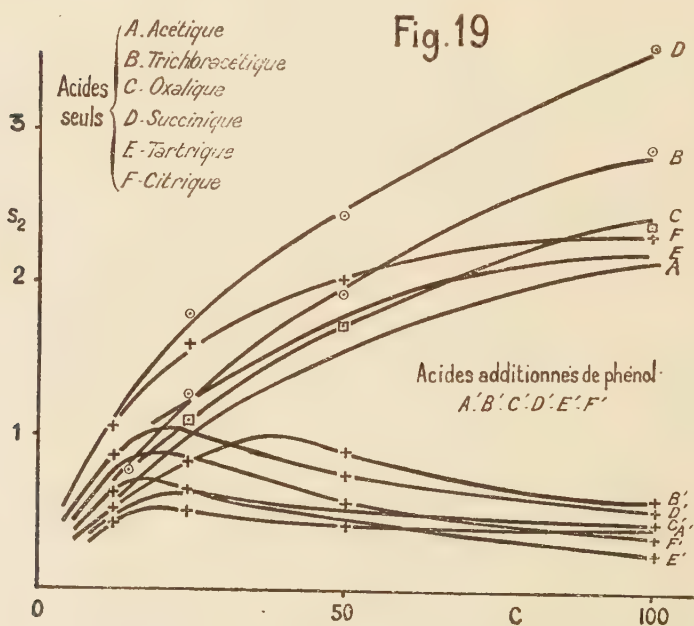
De l'examen des résultats précédents il ressort que les polyalcools n'exercent qu'une influence très faible sur l'adsorption du phénol

1. Avec le glycérol on ne décèle aucune adsorption sensible en présence de phénol.

qui est sensiblement adsorbé comme s'il était seul en solution ; au contraire, la présence du phénol a pour effet de réduire dans des proportions notables l'adsorption des divers polyalcools. On peut encore remarquer que la concentration d'adsorption s_1 du phénol sur le charbon en présence d'alcool prend des valeurs de plus en plus élevées à mesure que la concentration dans la solution croît, et qu'au contraire la concentration d'adsorption s_2 de l'alcool sur le charbon en présence de phénol commence par croître, passe par un maximum, puis décroît ; c'est là une analogie assez remarquable entre l'adsorption des polyalcools ou des sucres en présence du phénol et celle des polyacides en présence de monoalcools très adsorbables.

§ 26. — *Phénol et acides*

Les solutions étudiées renfermaient du phénol et l'un des acides suivants : acétique, trichloracétique, oxalique, succinique, tartrique, citrique. Dans tout ce qui suivra, les concentrations relatives au phénol seront affectées de l'indice 1, celles relatives à l'acide de



l'indice 2 ; les concentrations dans la solution étant exprimées en millimol. g. par l. et les concentrations d'adsorption en millimol. g. par g.

1° *Etude de l'adsorption de mélanges équimoléculaires en phénol et en acide.* — L'étude de l'adsorption de ces mélanges a donné les résultats portés dans le tableau 33 où s'_1 et s'_2 désignent les concentrations d'adsorption du phénol et de l'acide correspondant à une valeur C de la concentration initiale en phénol ou en acide.

TABLEAU 33

Adsorption de mélanges équimoléculaires en phénol et en acide

C	ACIDE ACÉTIQUE			ACIDE TRICHLORACÉTIQUE			ACIDE OXALIQUE		
	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$
12,5	1,22	0,42	0,34	1,20	0,50	0,42	1,19	0,48	0,40
25	2,36	0,47	0,20	2,35	0,83	0,35	2,37	0,59	0,25
50	4,10	0,41	0,10	3,90	0,88	0,22	3,95	0,51	0,13
100	5,35	0,38	0,07	5,05	0,59	0,12	5,25	0,43	0,08

C	ACIDE SUCCINIQUE			ACIDE TARTRIQUE			ACIDE CITRIQUE		
	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$	s'_1	s'_2	$\frac{s'_2}{s'_1}$
12,5	1,17	0,86	0,73	1,19	0,63	0,53	1,14	0,75	0,66
25	2,30	0,95	0,41	2,38	0,61	0,26	2,27	0,85	0,37
50	3,85	0,73	0,19	4,00	0,44	0,11	3,78	0,56	0,15
100	5,10	0,53	0,10	5,20	0,24	0,05	5,08	0,36	0,07

L'examen des résultats précédents conduit à une conclusion analogue à celle qui se rapporte aux mélanges équimoléculaires d'alcools et d'acides ou de phénol et de polyalcools. Alors que la concentration d'adsorption s'_1 du phénol croît constamment à mesure que croît la concentration initiale C, la concentration d'adsorption s'_2 de l'acide commence en général par croître en fonction de C, passe par un maximum, puis décroît. C'est ce qu'illustrent les courbes de la figure 19. Le phénol agit donc sur l'adsorption de l'acide comme

il agit sur celle d'un polyalcool et comme agissait un alcool très adsorbable sur l'adsorption des polyacides. Comme dans le cas des mélanges de phénol et d'alcool le rapport s'_2/s'_1 des concentrations de l'acide et du phénol sur l'adsorbant va constamment en diminuant à mesure que la concentration de la solution croît, ce qui met de nouveau en évidence l'affinité que le corps adsorbant utilisé éprouve à l'égard du phénol.

2° *Influence de l'un des constituants sur l'adsorption de l'autre.* — L'étude a été conduite comme pour les mélanges phénol-alcool. Le tableau 34 donne pour diverses concentrations initiales C_1 du phénol les concentrations d'adsorption s_1 lorsque le phénol existe seul en solution et les concentrations d'adsorption s'_1 lorsqu'il se trouve associé dans le mélange initial à une concentration égale d'acide. Le tableau 35 fait connaître pour diverses concentrations initiales C_2 des acides les concentrations d'adsorption s_2 lorsque les acides existent seuls en solution et les concentrations d'adsorption s'_2 lorsqu'ils sont associés dans le mélange initial à une concentration équimoléculaire de phénol.

TABLEAU 34
Influence des divers acides sur l'adsorption du phénol

— C_1	s_1	ACIDE ACÉTIQUE		ACIDE TRICHLORACÉTIQUE		ACIDE OXALIQUE	
		s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$	s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$	s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$
			s_1		s_1		s_1
12,5	1,23	1,22	0,99	1,20	0,98	1,19	0,97
25	2,40	2,36	0,98	2,35	0,98	2,37	0,99
50	4,21	4,10	0,97	3,90	0,93	3,95	0,94
100	5,48	5,35	0,98	5,05	0,92	5,25	0,96

C_1	s_1	ACIDE SUCCINIQUE		ACIDE TARTRIQUE		ACIDE CITRIQUE	
		s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$	s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$	s'_1	$\frac{s'_1}{s_1}$
			s_1		s_1		s_1
12,5	1,23	1,17	0,95	1,19	0,97	1,14	0,93
25	2,40	2,30	0,96	2,38	0,98	2,27	0,95
50	4,21	3,85	0,91	4,00	0,95	3,78	0,90
100	5,48	5,10	0,93	5,20	0,95	5,08	0,93

TABLEAU 35

Influence du phénol sur l'adsorption des divers acides

C ₂	ACIDE ACÉTIQUE			ACIDE TRICHLORACÉTIQUE			ACIDE OXALIQUE		
	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$
			s ₂			s ₂			s ₂
12,5	0,57	0,42	0,74	0,50	0,50	0,66	0,64	0,48	0,75
25	1,02	0,47	0,46	1,25	0,83	0,66	1,09	0,59	0,54
50	1,52	0,41	0,27	1,92	0,88	0,46	1,73	0,51	0,29
100	2,16	0,38	0,18	2,87	0,59	0,20	2,38	0,43	0,18

C ₂	ACIDE SUCCINIQUE			ACIDE TARTRIQUE			ACIDE CITRIQUE		
	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$	s ₂	s' ₂	$\frac{s'_2}{s_2}$
			s ₂			s ₂			s ₂
12,5	1,07	0,86	0,80	0,87	0,63	0,72	1,05	0,75	0,71
25	1,76	0,95	0,54	1,29	0,61	0,47	1,59	0,85	0,53
50	2,43	0,73	0,30	1,77	0,44	0,25	2,01	0,56	0,28
100	3,04	0,53	0,17	2,17	0,24	0,11	2,32	0,36	0,15

On peut tirer des résultats précédents des conclusions analogues à celles que nous avons déjà formulées pour d'autres mélanges : la présence du phénol entraîne toujours une diminution notable de l'adsorption des acides ; par contre, l'adsorption du phénol n'est que légèrement réduite par la présence de l'un quelconque des divers acides. D'autre part, l'influence du phénol est d'autant plus sensible que la concentration de la solution est plus élevée, comme il ressort de l'examen des valeurs prises par le rapport s'_2/s_2 .

§ 27. — Substances tensio-actives diverses et sels

Dans toutes les expériences précédentes nous avons envisagé des mélanges binaires de substances à l'égard desquelles le charbon animal se comporte comme un bon adsorbant. Il nous a paru intéressant de compléter ces recherches en étudiant l'adsorption de solutions aqueuses renfermant deux substances dissoutes dont

l'une est facilement et l'autre difficilement adsorbable. Nos mesures ont porté sur l'adsorption de mélanges binaires constitués par un sel alcalin ou alcalino-terreux associé à une substance organique tensio-active (acide acétique, acide butyrique, alcool isoamylique, phénol). Ayant reconnu que l'adsorption du sel était toujours très faible comparativement à celle de la substance organique, nous ne nous sommes préoccupé que de l'adsorption de cette dernière substance.

La quantité de substance adsorbée était déduite d'une analyse chimique ou capillaire des solutions. En outre des mesures de tension superficielle permettaient de suivre les phénomènes d'adsorption qui se produisent à la surface libre des solutions.

Les expériences ont été conduites de diverses manières :

1° Dans un premier groupe d'expériences les mesures d'adsorption ont été effectuées sur des solutions dans lesquelles la concentration initiale de la substance organique demeurait invariable, le sel étant pris sous des concentrations progressivement croissantes ne dépassant pas $200 \frac{N}{1000}$

2° Dans un deuxième groupe d'expériences les mesures d'adsorption ont été effectuées sur des solutions dans lesquelles la concentration initiale du sel avait une valeur invariable (2 N), la substance organique étant prise sous des concentrations progressivement croissantes, mais restant toujours assez faibles ($< 200 \frac{N}{1000}$).

Dans toutes ces expériences la masse de charbon utilisée était de 400 mg. pour un volume de solution égal à 40 cm³.

1° *Influence de faibles quantités de sel sur l'adsorption de la substance organique.* — Dans le cas où la concentration initiale du sel demeure faible ($< 200 \frac{N}{1000}$) nous n'avons observé aucune variation sensible de l'adsorption des substances organiques due à la présence du sel, qu'il s'agisse de l'adsorption à la surface du charbon ou de l'adsorption à la surface libre des solutions ; il en est ainsi en présence de Cl Na, Cl K, SO⁴Na², Cl²Ba.

2° *Influence d'un grand excès de sel sur l'adsorption de la substance organique.* — Dans ces expériences, le sel utilisé a toujours été

Cl Na, pris sous une concentration 2 N. Les tableaux 36, 37, 38, donnent, pour diverses valeurs de la concentration initiale C de la substance organique dans la solution, la concentration d'adsorption s_1 sur le charbon en l'absence de sel et la concentration d'adsorption s'_1 , en présence du sel. Ils donnent également les tensions superficielles σ des solutions initiales en l'absence de sel et les tensions superficielles σ' des mêmes solutions additionnées de sel.

TABLEAU 36

Influence de Cl Na 2N sur l'adsorption de l'acide acétique et de l'acide butyrique (charbon 2)

C	ACIDE ACÉTIQUE ¹		ACIDE BUTYRIQUE			
	s_1	s'_1	s_1	s'_1	σ	σ'
0	0	0	0	0	73,8	76,6
12,5	0,57	0,56	1,11	1,12	69,7	70,0
25	1,02	1,05	1,95	2,09	67,0	66,2
50	1,52	1,56	3,19	3,65	63,1	60,4
100	2,16	2,25	4,74	5,56	57,6	50,4
200	2,68	2,79				

TABLEAU 37

Influence de Cl Na 2N sur l'adsorption du méthyl 3 butanol I (charbon 2)

C	s_1	s'_1	σ	σ'
0	0	0	73,8	76,6
12,5	1,15	1,16	66,0	61,4
25	2,26	2,29	58,8	51,1
50	4,10	4,28	51,8	43,9
100	5,79	6,02	44,5	34,6

TABLEAU 38

Influence de Cl Na 2N sur l'adsorption du phénol (charbon 2)

C	s_1	s'_1	σ	σ'
0	0	0	73,8	76,6
25	2,40	2,47	70,3	70,0
50	4,21	4,46	67,0	64,4
100	5,48	5,61	62,0	56,2

1. Pour l'acide acétique σ' est très peu différent de σ .

Il résulte de l'étude précédente que la présence du sel entraîne une augmentation sensible de l'adsorption de la substance organique soit à la surface libre des solutions, soit à la surface du charbon. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus notamment par H. Freundlich¹, G. Wiegner, J. Magasanick et A. J. Virtanen², R. Dubrisay et P. Picard³, R. Dubrisay⁴.

Ainsi l'influence du sel n'est sensible que si celui-ci est pris sous une concentration suffisante. Pour de faibles valeurs de la concentration du sel (de l'ordre des valeurs de la concentration de la substance organique) l'influence qu'il exerce, si elle existe, est trop faible pour être appréciable par les méthodes d'analyse que nous avons utilisées et la substance organique paraît adsorbée comme si elle se trouvait seule dissoute.

Les résultats précédents peuvent s'interpréter assez simplement en admettant avec Dubrisay⁵ que sous de fortes concentrations la présence du sel diminue la solubilité de la substance organique dont on étudie l'adsorption et par suite diminue son affinité pour le solvant⁶. On conçoit que cette substance puisse être ainsi rendue plus facile à fixer par adsorption et c'est là un résultat qui semble assez général. Il est en outre intéressant de constater que, dans le cas des mélanges étudiés, la présence du sel se traduit par un abaissement de la tension superficielle qui témoigne d'une augmentation de l'adsorption de la substance organique à la surface libre des solutions.

§ 28. — Conclusion

Les résultats expérimentaux rapportés dans ce chapitre seront confrontés dans le chapitre suivant avec les formules qui ont pu être développées pour traduire l'adsorption des mélanges de plu-

1. H. FREUNDLICH, *Zeits. für phys. Chem.*, 1907, t. 57, p. 385.

2. G. WIEGENER, J. MAGASANICK et A. J. VIRTANEN, *Koll. Zeits.*, 1921, t. 28, p. 51.

3. R. DUBRISAY et P. PICARD, *C.-R.*, 1923, t. 177, p. 589 ; 1924, t. 178, p. 205.

4. R. DUBRISAY, *C.-R.*, 1926, t. 182, p. 1217, 1463.

5. *Ibid.*

6. Voir également au sujet de l'influence d'un électrolyte sur la solubilité d'une substance organique, un travail récent de E. CALVET, *Journ. Chim. Phys.*, 1938, t. 35, p. 286.

sieurs constituants. Du point de vue purement qualitatif, la conclusion la plus nette qui puisse être dégagée des données expérimentales que nous avons établies, c'est que dans l'adsorption d'un mélange de deux constituants l'adsorption d'un des constituants A est diminuée par la présence de l'autre constituant B, et cela d'autant plus que le constituant B est plus adsorbable ; la présence d'un constituant peu adsorbable (sel inorganique simple) n'exerce généralement qu'une influence négligeable sur l'adsorption d'autres constituants à moins qu'il ne se trouve sous une concentration notable, auquel cas il semble surtout intervenir par la diminution qu'il produit sur la solubilité de l'autre constituant.

CHAPITRE V

Interprétation théorique des résultats relatifs à l'adsorption de solutions aqueuses comportant deux substances dissoutes

Les lois qui régissent le phénomène de l'adsorption simultanée de deux substances dissoutes, par un même corps adsorbant, sont encore mal connues. Certaines théories assez complexes qui se rapportent à l'adsorption des mélanges gazeux, notamment une théorie thermodynamique de Kritchevsky ¹ et une théorie cinétique de Magnus et A. Krauss ² paraissent pouvoir s'adapter difficilement au cas des mélanges dissous. Les plus récentes interprétations du phénomène sont, à notre connaissance, celle qu'a proposée Boutaric ³ dans le cas de mélanges à l'état gazeux ou dissous et celle qu'a proposée Cernuschi ⁴ dans le cas des mélanges gazeux. La théorie de Boutaric qui rattache le phénomène d'adsorption à la loi d'action des masses conduit à des formules différentes suivant que l'adsorption des deux constituants pris isolément obéit ou non à la loi simple d'adsorption formulée par Langmuir dans le cas des gaz et étendue aux solutions par J. Perrin.

1. KRITCHEVSKY, *J. Chim. phys. russe*, 1934, t. 5, p. 742.

2. MAGNUS et A. KRAUSS, *Zeits. Phys. Chem. A.*, 1932, t. 158, p. 161.

3. BOUTARIC, *C.-R.*, 1937, t. 205, p. 1149.

4. CERNUSCHI, *C.-R.*, 1938, t. 206, p. 585.

I. — CAS OU L'ADSORPTION DE CHACUN DES CONSTITUANTS
OBÉIT A LA LOI SIMPLE DE LANGMUIR-PERRIN

§ 29. — *Considérations générales*

Lorsque les deux constituants A et B du mélange sont envisagés séparément les isothermes d'adsorption ont pour équation :

$$(1) \quad s_1 = \frac{k_1 \gamma x_1}{1 + n_1 k_1 x_1}$$

$$(2) \quad s_2 = \frac{k_2 \gamma x_2}{1 + n_2 k_2 x_2}$$

n_1 et n_2 désignant le nombre de molécules actives de l'adsorbant recouvertes respectivement par une molécule des constituants A et B.

Considérons un mélange dans lequel les concentrations d'équilibre des constituants A et B ont respectivement les valeurs x'_1 et x'_2 et les concentrations d'adsorption les valeurs s'_1 et s'_2 .

Si l'on admet que l'adsorption de chacun des constituants obéit toujours à la loi de Langmuir-Perrin, tout se passe en ce qui concerne l'adsorption du constituant A comme si la concentration des molécules superficielles actives susceptibles de fixer ce constituant était égale à $\gamma - n_2 s'_2$ puisque $n_2 s'_2$ molécules actives sont occupées par l'adsorption du constituant B ; de même, à l'égard du constituant B, tout se passe comme si le nombre de molécules actives de l'adsorbant était égal à $\gamma - n_1 s'_1$ puisque $n_1 s'_1$ molécules actives sont occupées par les molécules du constituant A fixées sur l'adsorbant.

Dans ces conditions les concentrations d'adsorption des deux constituants obéiront aux relations

$$(3) \quad s'_1 = \frac{k'_1 (\gamma - n_2 s'_2) x'_1}{1 + n_1 k'_1 x'_1}$$

$$(4) \quad s'_2 = \frac{k'_2 (\gamma - n_1 s'_1) x'_2}{1 + n_2 k'_2 x'_2}$$

les coefficients k'_1 et k'_2 qui représentent les constantes d'équilibre relatives à la fixation des deux constituants sur les molécules de l'adsorbant peuvent avoir des valeurs différentes de celles des coefficients k_1 et k_2 relatifs à l'adsorption des constituants pris isolément, la présence de chacun des constituants dans le solvant étant susceptible, en modifiant la nature du milieu solvant, d'entraîner une variation de la constante d'équilibre de la réaction qui se produit entre l'autre constituant et les molécules superficielles de l'adsorbant. L'examen des résultats expérimentaux renseignera sur les variations possibles de k'_1 et k'_2 par rapport aux valeurs des constantes d'équilibre k_1 et k_2 relatives à l'adsorption des deux constituants pris isolément.

Pour vérifier les relations (3) et (4) on peut les mettre sous la forme suivante qui rappelle celle que nous avons déjà utilisée à la vérification de la relation de Langmuir-Perrin dans le cas de l'adsorption portant sur un seul constituant :

$$(3 \text{ bis}) \quad \frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1} = n_1 + \frac{1}{k'_1 x'_1}$$

$$(4 \text{ bis}) \quad \frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2} = n_2 + \frac{1}{k'_2 x'_2}$$

Le coefficient k'_1 pouvant dépendre de la concentration du constituant B dans la solution, il conviendra d'effectuer la vérification de l'équation (3 bis) dans les conditions où la concentration x'_2 sera constante ; pour une raison analogue il conviendra d'effectuer la vérification de l'équation (4 bis) dans les conditions où la concentration x'_1 restera toujours la même.

En représentant respectivement $\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$ en fonction de $1/x'_1$ et $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$ en fonction de $1/x'_2$ on devra obtenir des droites dont l'ordonnée à l'origine fournira les valeurs de n_1 et de n_2 et les coefficients angulaires celles de $1/k'_1$ et $1/k'_2$.

§ 30. — *Adsorption de mélanges de phénol et de saccharose*

L'étude expérimentale de l'adsorption du phénol et du saccharose pris isolément (voir § 17 et 18) montre qu'en première approximation l'adsorption de chacune de ces substances suit la loi de Langmuir-Perrin, à condition de n'envisager que des solutions dont la concentration soit inférieure à $10 \frac{N}{1000}$ par litre environ. Pour de telles solutions les coefficients γ , n_1 , n_2 , k_1 , k_2 ont sensiblement les valeurs suivantes :

$$\gamma = 2,5 \quad n_1 = 1 \quad n_2 = 6 \quad k_1 = 2,48 \quad k_2 = 0,42$$

1. *Adsorption du phénol en présence de quantités croissantes de saccharose.* — Nous avons préparé des séries de mélanges renfermant



des concentrations initiales b croissantes de saccharose en présence de concentrations a de phénol égales à 2,66 millimol. par l. (1^{re} série) 5,32 millimol. par l. (2^e série) et ainsi de suite, les compositions initiales des séries de mélanges étudiés étant les suivantes :

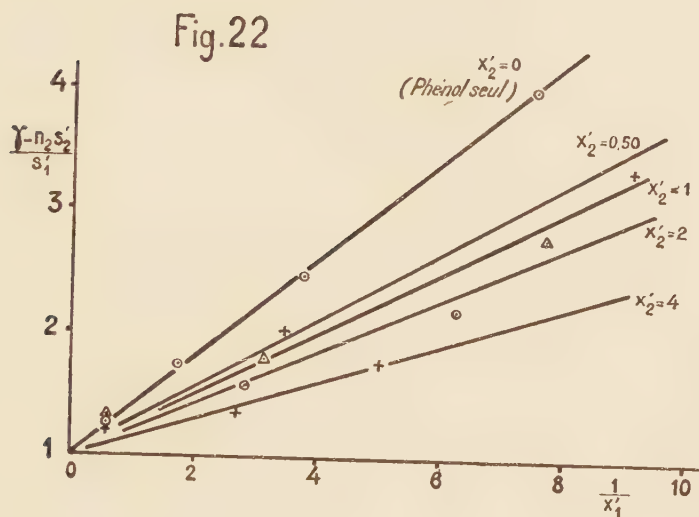
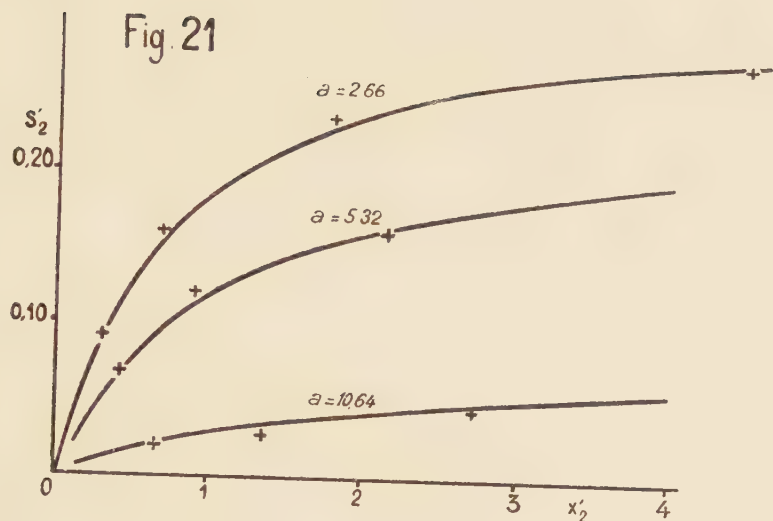
1 ^{re} série		2 ^e série		3 ^e série	
a	b	a	b	a	b
2,66	0	5,32	0	10,64	0
2,66	0,731	5,32	0,731	10,64	0,731
2,66	1,462	5,32	1,462	10,64	1,462
2,66	2,924	5,32	2,924	10,64	2,924

Le tableau 39 donne pour chacune des séries de mélanges les concentrations d'équilibre x'_1 et x'_2 du phénol et du saccharose et les concentrations correspondantes s'_1 et s'_2 sur l'adsorbant. A partir des données rassemblées dans les tableaux précédents nous avons tracé des graphiques représentant, pour chaque série de mesures, les valeurs de x'_2 en fonction de x'_1 (fig. 20). Sur ces graphiques on peut relever les valeurs de x'_1 qui dans les diverses séries se rapportent à une même valeur de x'_2 et en déduire les valeurs de s'_1 correspondantes. Quant aux valeurs de s'_2 , on les relève sur les graphiques donnant pour chaque série les valeurs de s'_2 en fonction de x'_2 (fig. 21).

TABLEAU 39

Adsorption du phénol en présence de quantités croissantes de saccharose (charbon 1

	b	x'_1	s'_1	x'_2	s'_2
1 ^{re} série $a = 2,66$ millimol.g. par l.	0	0,090	0,514	0	0
	0,731	0,100	0,512	0,281	0,090
	1,462	0,115	0,509	0,657	0,161
	2,924	0,155	0,501	1,754	0,234
	5,848	0,210	0,490	4,483	0,273
2 ^e série $a = 5,32$ millimol.g. par l.	0	0,250	1,014	0	0
	0,731	0,275	1,009	0,391	0,068
	1,462	0,315	1,001	0,862	0,120
	2,924	0,355	0,993	2,124	0,160
	5,848	0,380	0,988	4,833	0,203
3 ^e série $a = 10,64$ millimol.g. par l.	0	1,440	1,840	0	0
	0,731	1,540	1,820	0,636	0,019
	1,462	1,665	1,795	1,327	0,027
	2,924	1,720	1,784	2,699	0,045
	5,848	1,760	1,776	5,518	0,066



Le tableau 40 fait connaître, pour diverses valeurs de x'_2 , les valeurs de x'_1 , $1/x'_1$, s'_1 , s'_2 et $\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$. Sur la figure 22 nous avons tracé la courbe représentant γ/s_1 en fonction de $1/x_1$ pour

le phénol pris isolément et les courbes représentant $\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$ en fonction de $1/x'_1$ pour les diverses valeurs de x'_2 qui ont été choisies.

TABLEAU 40

Valeurs de $\frac{1}{x'_1}$ et de $\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$ pour le phénol en présence de concentrations x'_2 croissantes de saccharose.

	x'_1	$\frac{1}{x'_1}$	s'_1	s'_2	$\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$
$x'_2 = 0,50$	0,11	9,09	0,510	0,130	3,37
	0,29	3,45	1,006	0,076	2,03
	1,55	0,64	1,818	0,017	1,32
$x'_2 = 1,00$	0,13	7,69	0,506	0,183	2,79
	0,32	3,13	1,000	0,120	1,78
	1,64	0,61	1,800	0,027	1,29
$x'_2 = 2,00$	0,16	6,25	0,500	0,236	2,17
	0,35	2,86	0,994	0,158	1,56
	1,69	0,59	1,790	0,040	1,26
$x'_2 = 4,00$	0,20	5,00	0,492	0,273	1,75
	0,37	2,70	0,990	0,194	1,35
	1,74	0,57	1,780	0,058	1,21

Conformément aux prévisions, on obtient sensiblement des droites ayant même ordonnée à l'origine n_1 mais des coefficients angulaires $1/k'_1$ différents dont il est facile de déterminer la valeur sur la figure. Nous donnons ci-dessous les valeurs obtenues pour la constante k'_1 relative au phénol en présence de diverses concentrations x'_2 de saccharose :

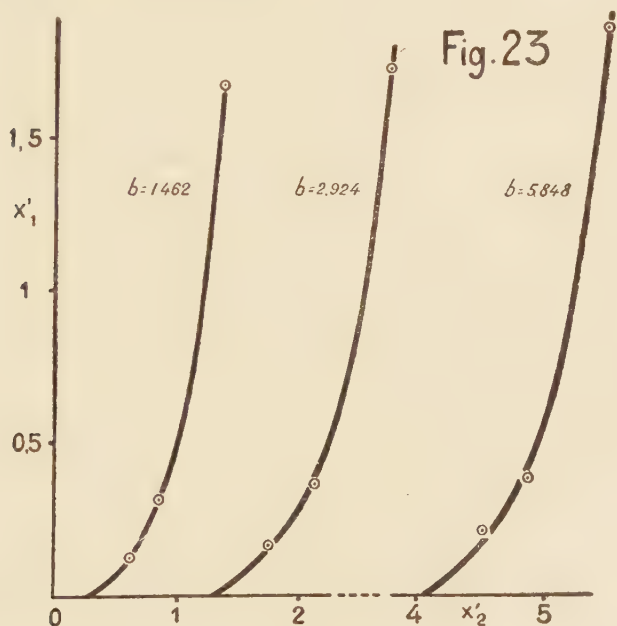
x'_2	:	0	0,50	1,00	2,00	4,00
k'_1	:	2,48	3,62	3,97	4,70	6,66

Il résulte de l'examen du tableau précédent que le coefficient k'_1 qui représente la constante d'équilibre relative à la fixation du phénol sur le charbon va en augmentant à mesure que croît la concentration du saccharose dans la solution.

2° *Adsorption du saccharose en présence de quantités croissantes de phénol.* — Nous avons de même préparé des séries de mélanges renfermant des concentrations initiales a croissantes de phénol en présence de concentrations b de saccharose égales à 0,731 (1^{re} série), 1,462 (2^e série)... et ainsi de suite, les compositions initiales des séries de mélanges étudiés étant les suivantes :

1 ^{re} série		2 ^e série		3 ^e série		4 ^e série	
a	b	a	b	a	b	a	b
0	0,731	0	1,462	0	2,924	0	5,848
2,66	0,731	2,66	1,462	2,66	2,924	2,66	5,848
5,32	0,731	5,32	1,462	5,32	2,924	5,32	5,848
10,64	0,731	10,64	1,462	10,64	2,924	10,64	5,848

Le tableau 41 donne, pour chacune des séries de mélanges, les concentrations d'équilibre x'_1 et x'_2 du phénol et du saccharose et les concentrations d'adsorption correspondantes s'_1 et s'_2 . A partir des données rassemblées dans le tableau précédent, nous avons tracé des graphiques représentant pour chaque série de mesures les valeurs de x'_1 en fonction de x'_2 (fig. 23), ce qui nous a permis



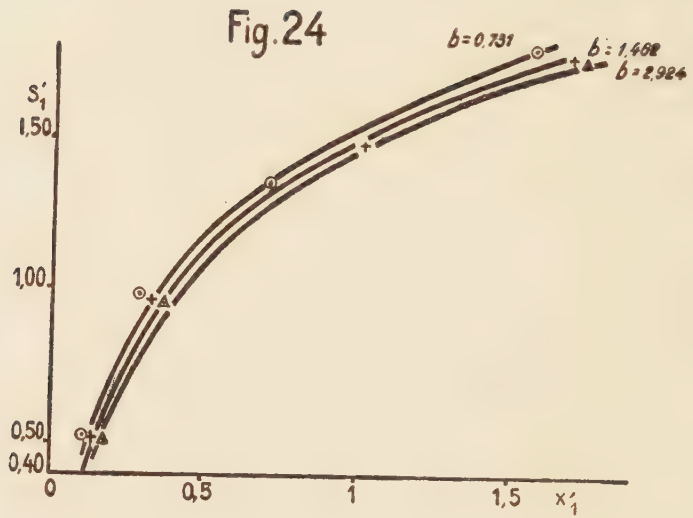


TABLEAU 41

Adsorption du saccharose en présence de quantités croissantes de phénol (charbon 1)

	a	x'_2	s'_2	x'_1	s'_1
1 ^{re} série $b = 0,731$ millimol. par l.	0	0,031	0,140	0	0
	2,66	0,281	0,090	0,100	0,512
	5,32	0,391	0,068	0,275	1,009
	10,64	0,636	0,019	1,552	1,820
2 ^e série $b = 1,462$ millimol. par l.	0	0,232	0,246	0	0
	2,66	0,657	0,161	0,115	0,509
	5,32	0,862	0,120	0,315	1,001
	10,64	1,327	0,027	1,665	1,795
3 ^e série $b = 2,924$ millimol. par l.	0	1,389	0,307	0	0
	2,66	1,754	0,234	0,155	0,501
	5,32	2,124	0,160	0,355	0,993
	10,64	2,699	0,045	1,720	1,784
4 ^e série $b = 5,848$ millimol. par l.	0	4,078	0,354	0	0
	2,66	4,483	0,273	0,210	0,490
	5,32	4,833	0,203	0,380	0,988
	10,64	5,518	0,066	1,760	1,776

de relever les valeurs de x'_2 relatives à diverses valeurs constantes de x'_1 et par suite de calculer les valeurs de s'_2 correspondantes. Quant aux valeurs de s'_1 , nous les avons relevées sur les graphiques donnant, pour chaque série, les valeurs de s'_1 en fonction de x'_1 (fig. 24).

TABLEAU 42

Valeurs de $\frac{1}{x'_2}$ et de $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$ pour le saccharose en présence de concentrations x'_1 croissantes de phénol.

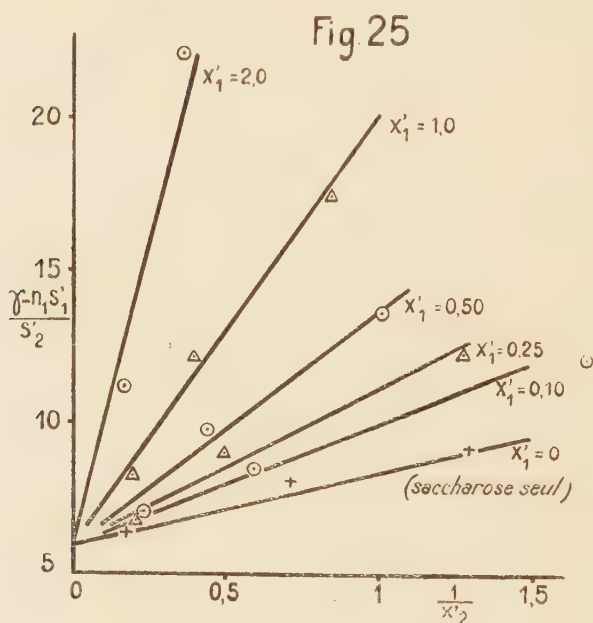
	x'_2	$\frac{1}{x'_2}$	s'_1	s'_2	$\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$
$x'_1 = 0,10$	0,600	1,66	0,462	0,172	12,21
	1,675	0,60	0,403	0,250	8,41
	4,325	0,23	0,340	0,305	7,08
$x'_1 = 0,25$	0,785	1,27	0,850	0,135	12,22
	1,980	0,50	0,800	0,189	8,99
	4,560	0,22	0,762	0,257	6,77
$x'_1 = 0,50$	0,990	1,01	1,220	0,094	13,62
	2,250	0,44	1,181	0,135	9,77
	4,875	0,20	1,144	0,195	6,97
$x'_1 = 1,00$	1,190	0,84	1,560	0,054	17,41
	2,525	0,40	1,530	0,080	12,12
	5,240	0,19	1,500	0,122	8,19

Nous avons ensuite calculé, pour chaque valeur de x'_1 , les valeurs $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$ et de $1/x'_2$. Le tableau 42 fournit les valeurs de x'_2 , $1/x'_2$, s'_1 , s'_2 , $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$.

Sur la figure 25 nous avons tracé la courbe représentant γ/s_2 en fonction de $1/x_2$ pour le saccharose pris isolément et les courbes représentant $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$ en fonction de $1/x'_2$ pour les diverses valeurs de x'_1 qui ont été choisies. Conformément aux prévisions, les tracés obtenus sont assimilables à des droites ayant même ordonnée à l'origine n_2 , mais des coefficients angulaires différents dont les in-

verses fournissent les coefficients k'_2 relatifs au saccharose en présence de diverses concentrations x'_1 en phénol. Le tableau ci-dessous montre que le coefficient k'_2 qui représente la constante d'équilibre relative à la fixation du saccharose sur le charbon va en diminuant à mesure que croît la concentration du phénol dans la solution.

x'_1 :	0	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00
k'_2 :	0,412	0,250	0,196	0,130	0,070	0,025



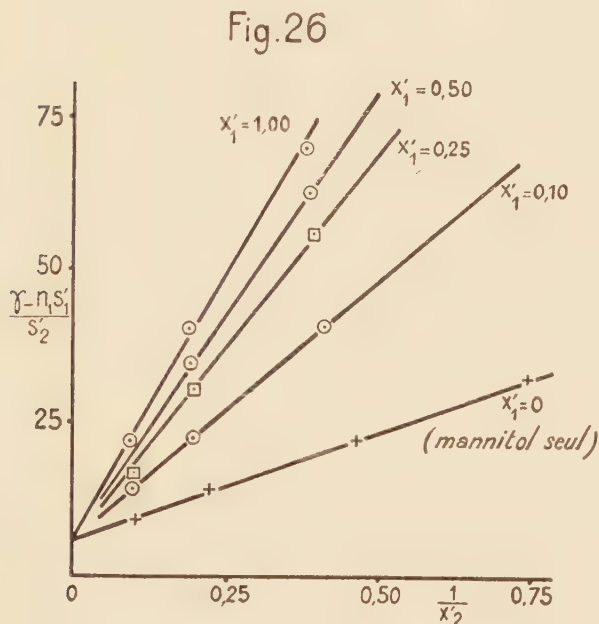
De l'ensemble des mesures faites, il résulte que les coefficients k'_1 exprimant l'affinité du phénol pour les molécules actives du charbon vont en augmentant avec la concentration en saccharose du milieu solvant, tandis que les coefficients k'_2 qui expriment l'affinité du saccharose pour les mêmes molécules actives vont en diminuant à mesure que croît la concentration en phénol du milieu solvant. Les deux phénomènes sont réciproques.

§ 31. — Adsorption des mélanges de phénol et de mannitol

En vue de confirmer les résultats précédents, nous avons repris des expériences analogues dans le cas de mélanges de phénol et de mannitol. L'indice 1 sera toujours affecté aux concentrations et coefficients se rapportant au phénol tandis que l'indice 2 sera affecté au mannitol.

Les résultats obtenus ont été analogues. Il nous a paru inutile de reproduire le détail des mesures et des calculs intermédiaires ; nous nous bornerons à donner les graphiques représentant :

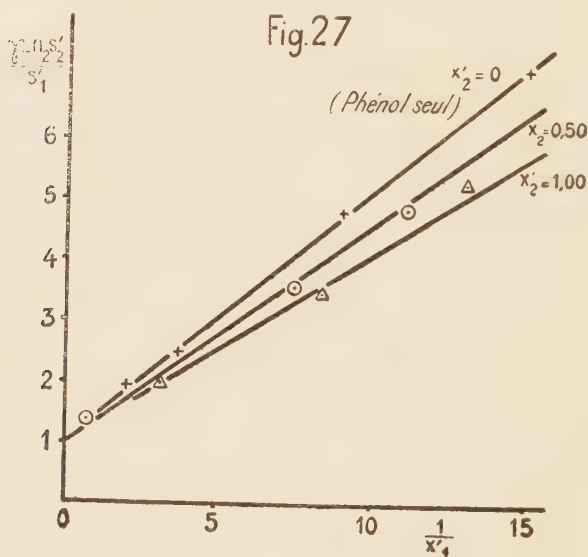
1° Les valeurs de $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$ en fonction de $1/x'_2$ pour diverses concentrations x'_1 du milieu solvant en phénol (fig. 26). Les points



représentatifs se placent sur des droites dont les coefficients angulaires vont nettement en croissant à mesure que croît la con-

centration x'_1 du phénol dans le mélange, d'où il résulte que les coefficients k'_2 relatifs à l'affinité du mannitol pour le charbon vont en diminuant lorsque croît la teneur en phénol du milieu solvant.

2° Les valeurs de $\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$ en fonction de $1/x'_1$ pour diverses concentrations x'_2 du milieu solvant en mannitol (fig. 27). On obtient encore des droites dont les coefficients angulaires vont



en diminuant légèrement avec la concentration x'_2 du mannitol, ces droites étant sensiblement confondues pour les concentrations très faibles en mannitol. Il en résulte que les coefficients k'_1 relatifs à l'affinité du phénol pour le charbon vont en augmentant avec la teneur en mannitol du milieu solvant.

Le tableau 43 donne les valeurs de k'_1 en fonction de x'_2 et celles de k'_2 en fonction de x'_1 calculées à partir des coefficients angulaires des droites précédentes.

TABLEAU 43

Phénol en présence de mannitol		Mannitol en présence de phénol	
x'_2	k'_1	x'_1	k'_2
0	2,48	0	0,0290
0,50	2,62	0,10	0,0120
1,00	3,78	0,25	0,0079
		0,50	0,0066
		1,00	0,0056

On retrouve ainsi les mêmes conclusions que dans le cas des mélanges de phénol et de saccharose en ce qui concerne les variations inverses des coefficients k'_1 et k'_2 avec la composition du milieu solvant.

§ 32. — Conclusion

Généralisant les résultats ci-dessus rapportés au cas de l'adsorption de deux constituants A et B dissous dans un même solvant par une même substance adsorbante on peut conclure que si la présence du constituant B modifie dans un certain sens le coefficient d'affinité k'_1 du constituant A pour les molécules actives de l'adsorbant, réciproquement la présence du constituant A modifie en sens inverse le coefficient d'affinité du constituant B pour les mêmes molécules actives de l'adsorbant. On retrouve ainsi une loi de réciprocité qui dans ces cas d'adsorption se présente comme une des formes de la loi du déplacement de l'équilibre par variation de concentration sur laquelle Henry Le Chatelier a, à diverses reprises, attiré l'attention ¹.

II. — CAS OU L'ADSORPTION DE CHACUN DES CONSTITUANTS OBÉIT A LA LOI DE LANGMUIR-PERRIN GÉNÉRALISÉE

§ 33. — Considérations générales

Il nous reste à envisager le cas où l'adsorption des deux constituants A et B pris isolément (ou tout au moins de l'un d'entre eux) est régie par la formule de Langmuir-Perrin généralisée :

1. H. LE CHATELIER, *C.-R.*, 1933, t. 196, p. 1557 et 1753.

Supposons donc que les formules d'adsorption relatives à ces deux constituants sont de la forme :

$$(5) \quad s_1 = \frac{k_1 \gamma x_1^a}{1 + n_1 k_1 x_1^a}$$

$$(6) \quad s_2 = \frac{k_2 \gamma x_2^b}{1 + n_2 k_2 x_2^b}$$

n_1 et n_2 représentant le nombre de molécules superficielles actives de l'adsorbant sur lequel se fixe une molécule des constituants A et B, a et b désignant deux exposants inférieurs à l'unité et pouvant comme cas limite devenir égaux à l'unité, auquel cas l'adsorption du constituant correspondant obéit à la loi simple de Langmuir-Perrin.

Si l'on admet que les adsorptions des constituants pris isolément obéissent aux relations (5) et (6), on établit aisément, par un raisonnement identique à celui dont nous nous sommes servi dans le cas où l'adsorption vérifie la loi simple de Langmuir-Perrin, que les concentrations d'adsorption s'_1 et s'_2 des deux constituants obéissent aux relations :

$$(7) \quad s'_1 = \frac{k'_1 (\gamma - n_2 s'_2) x_1^a}{1 + n_1 k'_1 x_1^a}$$

$$(8) \quad s'_2 = \frac{k'_2 (\gamma - n_1 s'_1) x_2^b}{1 + n_2 k'_2 x_2^b}$$

L'examen des résultats expérimentaux renseignera sur les variations possibles des coefficients k'_1 et k'_2 par rapport aux coefficients k_1 et k_2 relatifs à l'adsorption des deux constituants pris isolément.

Pour vérifier les relations (7) et (8) on peut les mettre sous la forme :

$$(7 \text{ bis}) \quad \frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1} = n_1 + \frac{1}{k'_1 x_1^a}$$

$$(8 \text{ bis}) \quad \frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2} = n_2 + \frac{1}{k'_2 x_2^b}$$

Le coefficient k'_1 pouvant dépendre de la concentration x'_2 des molécules du constituant B présentes dans la phase liquide, il conviendra d'effectuer la vérification de l'équation (7 bis) dans les conditions où la concentration x'_2 sera invariable ; pour une raison analogue, il conviendra d'effectuer la vérification de l'équation (8 bis) dans les conditions où la concentration x'_1 du constituant A dans la phase liquide sera constante.

En représentant respectivement $\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$ en fonction de $1/x'_1$ ^a et $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$ en fonction de $1/x'_2$ ^b on devra obtenir des droites qui auront des ordonnées à l'origine égales à n_1 et à n_2 et dont les coefficients angulaires fourniront les valeurs de $1/k'_1$ et $1/k'_2$.

§ 34. — Mélanges de butanol et de saccharose

L'étude expérimentale de l'adsorption du butanol 1 et du saccharose pris isolément, sur le charbon animal Merck¹, montre que, dans toute l'étendue des concentrations envisagées, l'adsorption du butanol obéit à la loi simple de Langmuir-Perrin mais que l'adsorption du saccharose est régie par la loi de Langmuir-Perrin généralisée.

L'indice 1 se rapportant au butanol et l'indice 2 au saccharose, nous avons obtenu pour les coefficients a , b , γ , n , k , les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{llll} \gamma = 6,50 & n_1 = 1 & k_1 = 0,066 & a = 1 \\ & n_2 = 5 & k_2 = 0,333 & b = 0,763 \end{array}$$

1. *Adsorption du butanol en présence de quantités croissantes de saccharose.* — Les expériences ont été conduites d'une façon identique à celles relatives à l'adsorption des mélanges de phénol et de saccharose. Nous nous bornerons à rapporter dans le tableau 44 les séries de valeurs obtenues pour x'_1 , $1/x'_1$, s'_1 , s'_2 , $\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$, chacune de ces séries correspondant à une certaine concentration x'_2 constante en saccharose.

1. Cette étude a été effectuée avec du charbon animal Merck pour analyses dont le pouvoir adsorbant était très voisin de celui du charbon n° 2 que nous avons utilisé dans la plupart de nos expériences.

TABLEAU 44

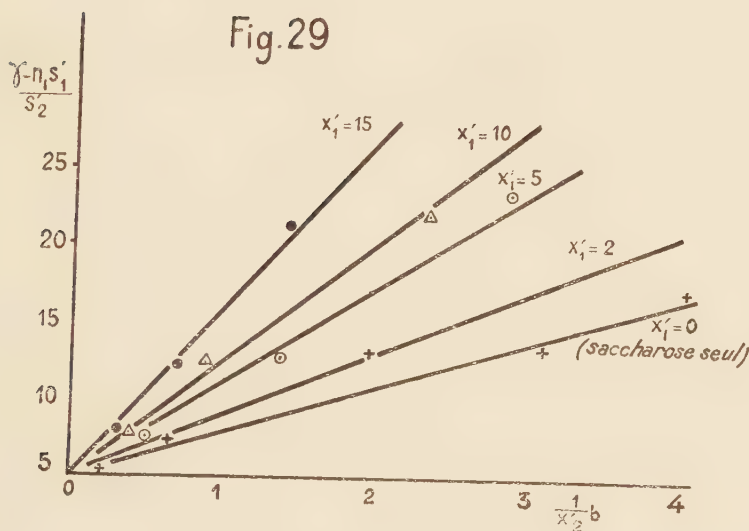
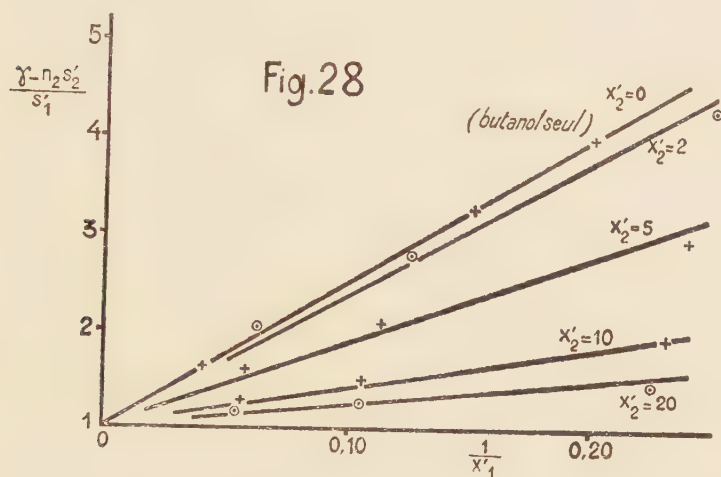
Adsorption du butanol en présence de quantités croissantes de saccharose

	x'_1	$\frac{1}{x'_1}$	s'_1	s'_2	$\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$
$x'_2 = 2$	3,98	0,251	0,602	0,78	4,32
	7,96	0,125	1,204	0,63	2,78
	16,00	0,062	2,400	0,33	2,01
$x'_2 = 5$	4,18	0,658	0,582	0,96	2,92
	8,83	0,239	1,117	0,84	2,05
	17,05	0,113	2,295	0,55	1,62
$x'_2 = 10$	4,33	0,231	0,567	1,08	1,94
	9,43	0,106	1,057	0,98	1,51
	17,65	0,056	2,235	0,73	1,27
$x'_2 = 20$	4,44	0,225	0,556	1,14	1,44
	9,54	0,105	1,046	1,04	1,24
	17,85	0,055	2,150	0,79	1,18

En représentant les valeurs de $\frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1}$ en fonction des valeurs de $1/x'_1$ (fig. 28) on constate que les points obtenus pour chacune des valeurs de x'_2 choisies se placent très sensiblement sur des droites dont l'inclinaison sur l'axe des abscisses va en diminuant à mesure que la concentration x'_2 du saccharose augmente et qui possèdent toutes une même ordonnée à l'origine ($n_1 = 1$) confondue avec celle de la droite relative au butanol seul. Il en résulte que le coefficient d'affinité k'_1 (inverse du coefficient angulaire de chacune des droites précédentes) du butanol pour les molécules actives du charbon va en croissant avec la teneur en saccharose du milieu solvant.

2. *Adsorption du saccharose en présence de quantités croissantes de butanol.* — Nous avons de même rapporté dans le tableau 45 les valeurs de x'_2 , $\frac{1}{x'_2}$, s'_2 , s'_1 , $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$, correspondant à diverses valeurs de la concentration x'_1 du butanol et représenté sur la figure 29 les variations de $\frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2}$ en fonction de $\frac{1}{x'_2}$. Conformément aux prévisions, on obtient des droites dont le coefficient angulaire va en croissant à mesure que croît la concentration du butanol dans

le mélange. Le coefficient d'affinité k'_2 du saccharose pour les molécules actives de charbon va donc en diminuant à mesure que croît la concentration du butanol dans le milieu solvant.



Le tableau 46 fournit les valeurs de k'_1 pour diverses valeurs de x'_2 et celles de k'_2 pour diverses valeurs de x'_1 .

TABEAU 45

Adsorption du saccharose en présence de quantités croissantes de butanol

	x'_2	$\frac{1}{x'_2}$ ^b	s'_2	s'_1	$\frac{\gamma - s'_1}{s'_2}$
$x'_1 = 2$	0,13	4,76	0,237	0,59	24,93
	0,42	1,93	0,458	0,47	13,16
	1,80	0,64	0,820	0,42	7,41
	8,43	0,19	1,157	0,37	5,29
$x'_1 = 5$	0,25	2,84	0,224	1,20	23,66
	0,68	1,36	0,432	0,98	12,77
	2,45	0,50	0,755	0,85	7,48
	9,15	0,18	1,085	0,74	5,31
$x'_1 = 10$	0,45	2,31	0,205	1,93	22,29
	1,17	0,88	0,383	1,72	12,47
	3,45	0,39	0,655	1,47	7,67
	10,38	0,16	0,922	1,25	5,69
$x'_1 = 15$	0,64	1,40	0,186	2,52	21,40
	1,61	0,69	0,339	2,33	12,30
	4,32	0,32	0,568	2,02	7,88
	11,48	0,15	0,852	1,81	5,50

TABEAU 46

*Butanol en présence
de saccharose*

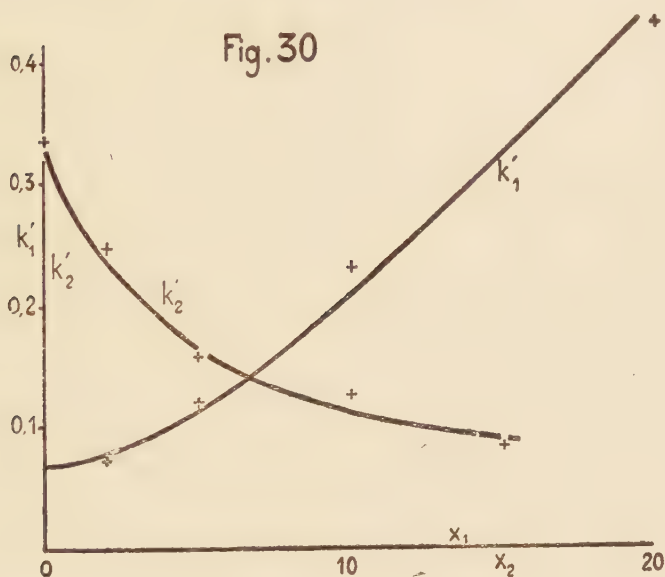
x'_2	k'_1
0	0,066
2	0,072
5	0,120
10	0,231
20	0,433

*Saccharose en présence
de butanol*

x'_1	k'_2
0	0,333
2	0,247
5	0,158
10	0,127
15	0,086

On retrouve des résultats tout à fait analogues à ceux relatifs aux mélanges de saccharose et de phénol, le butanol se comportant qualitativement comme le phénol.

La figure 30 représente les variations de k'_1 en fonction de x'_2 et celles de k'_2 en fonction de x'_1 ; elle montre bien que les coefficients d'affinité de chacun des deux constituants pour le charbon varient régulièrement et en sens inverse à mesure que croît dans le milieu solvant la concentration de l'autre constituant.



§ 35. — Adsorption de mélanges de phénol et d'alcools

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus au cours de l'étude de l'adsorption de mélanges où le phénol était successivement associé à divers alcools (cf. § 25) ne peuvent conduire à une vérification d'ensemble des formules précédentes, les expériences d'adsorption n'ayant porté que sur des mélanges où les constituants sont toujours envisagés sous des concentrations initiales égales. Mais, si l'on admet que ces formules soient valables dans le cas des mélanges de phénol et d'alcools, on peut calculer

les coefficients d'affinité k'_1 du phénol pour les molécules actives du charbon en présence des divers alcools pris sous des concentrations x'_2 croissantes et comparer les valeurs obtenues au coefficient d'affinité k_1 relatif à l'adsorption du phénol seul en solution. Un calcul analogue permettra de connaître les coefficients d'affinité k'_2 des divers alcools en présence du phénol. L'exposant a se rapportant au phénol et l'exposant b aux alcools, les coefficients k'_1 et k'_2 ont pour expression :

$$(9) \quad k'_1 = \frac{s'_1}{x'^a_1 [\gamma - (n_1 s'_1 + n_2 s'_2)]}$$

$$(10) \quad k'_2 = \frac{s'_2}{x'^b_2 [\gamma - (n_1 s'_1 + n_2 s'_2)]}$$

Les paramètres a, n_1 et le coefficient d'affinité k_1 relatifs au phénol pris isolément ont les valeurs suivantes :

$$a = 0,35 \quad n_1 = 0,60 \quad k_1 = 0,49$$

Les paramètres b et n_2 relatifs aux alcools ont, quelle que soit la nature de ceux-ci, une valeur constante et égale à l'unité. Les coefficients d'affinité k_2 des divers alcools pris isolément ont pour valeur respective :

$$k_2 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Propanol 1} & : \quad 0,016 \\ \text{Butanol 1} & : \quad 0,072 \\ \text{Méthyl 3 Butanol 1} & : \quad 0,181 \end{array} \right.$$

Quant à la concentration γ des molécules actives sur l'adsorbant, elle peut être prise égale à 6,25 comme nous l'avons indiqué § 15.

Les tableaux 47, 48, 49 donnent les valeurs expérimentales des concentrations x'_1 et x'_2 du phénol et des divers alcools dans le milieu solvant, celles des concentrations d'adsorption s'_1 et s'_2 correspondantes ainsi que les valeurs des coefficients d'affinité k'_1 et k'_2 calculées à l'aide des formules (9) et (10) pour des solutions ayant, avant d'être soumises à l'adsorption, la même concentration en phénol et en alcool, cette concentration étant successivement égale à 12,5, 25, 50, 100 $\frac{N}{1000}$.

TABLEAU 47

Mélanges de phénol et de propanol I

x'_1	s'_1	k'_2	x'_2	s'_2	k'_1
1,1	2,39	0,0098	17,8	0,72	0,56
9,9	4,01	0,0083	40,3	0,97	0,62
47,5	5,25	0,0065	88,6	1,14	0,69

TABLEAU 48

Mélanges de phénol et de butanol I

x'_1	s'_1	k'_2	x'_2	s'_2	k'_1
1,5	2,35	0,038	10,8	1,42	0,59
13,0	3,70	0,027	31,5	1,85	0,69
53,0	4,70	0,022	78,3	2,17	0,92

TABLEAU 49

Mélanges de phénol et méthyl 3 butanol I

x'_1	s'_1	k'_2	x'_2	s'_2	c'_1
2,0	2,30	0,073	7,6	1,74	0,57
17,3	3,27	0,053	25,4	2, 6	0,65
60,0	4,00	0,063	68,7	3,13	1,32

Il ressort de ces tableaux que le coefficient d'affinité k'_1 du phénol pour les molécules actives du charbon, en présence des divers alcools, va dans tous les cas en augmentant avec la concentration de ces divers alcools dans le milieu solvant, ce qui constitue un résultat tout à fait analogue à celui que nous avons obtenu dans le cas où le phénol était associé au mannitol ou au saccharose dans des solutions de faible concentration.

Par contre les coefficients d'affinité k'_2 des divers alcools pour les molécules de charbon en présence de phénol vont, pour tous les alcools, en diminuant à mesure que croît la concentration du phénol dans le milieu solvant.

§ 36. — *Conclusion*

La théorie qui a été proposée pour interpréter l'adsorption des mélanges de deux constituants, dans le cas complexe où l'adsorption de chacun des deux constituants pris isolément obéit à la loi de Langmuir-Perrin généralisée, paraît s'accorder de manière satisfaisante avec un certain nombre de résultats expérimentaux, à condition d'admettre comme nous l'avons fait implicitement lorsque nous avons développé cette théorie, que la constante k relative à l'un quelconque des constituants du mélange peut dépendre de la concentration de l'autre constituant dans le milieu solvant ; cette constante garde une valeur invariable pour une série de solutions où la concentration d'équilibre du second constituant est maintenue invariable, mais elle prend une valeur différente lorsqu'on change la concentration d'équilibre de ce constituant.

La conclusion générale que nous avons formulée, dans le cas où les résultats expérimentaux pouvaient être interprétés par une formule déduite de la formule de Langmuir-Perrin, semble donc subsister dans le cas où les résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés que par la formule plus complexe de Langmuir-Perrin généralisée. Si dans un mélange des constituants A et B la présence du constituant B modifie dans un certain sens le coefficient d'affinité k'_1 du constituant A pour les molécules actives d'un corps adsorbant, réciproquement la présence du constituant A modifie en sens inverse le coefficient d'affinité k'_2 du constituant B pour les molécules actives du même corps adsorbant.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'étudier théoriquement et expérimentalement la fixation par une substance déterminée d'un ou de deux constituants adsorbables dans un milieu en phase liquide.

I. Nous avons tout d'abord envisagé les phénomènes d'adsorption au contact de solutions ne renfermant qu'une substance adsorbable.

Après avoir rappelé les principales particularités de ces phénomènes et analysé les théories qui ont été développées pour les interpréter, nous avons discuté les divers types de formules déduites de ces théories. Nous avons particulièrement porté notre attention sur la formule :

$$(1) \quad s = \frac{\gamma k x^m}{1 + n k x^m}$$

qui peut être obtenue par application de la loi d'action des masses à l'équilibre entre les molécules de la substance adsorbable fixées sur l'adsorbant sous la concentration s et les mêmes molécules présentes dans la solution sous la concentration x , le coefficient k ayant une signification analogue à celle de la constante qui s'introduit dans les formules exprimant l'équilibre d'un système homogène et isotherme dans lequel toutes les réactions susceptibles de se produire entre les divers constituants sont réversibles. Dans cette formule, γ désigne le nombre des molécules superficielles actives rapporté à l'unité de masse de l'adsorbant, n le nombre de ces molécules que neutralise, par adsorption, une molécule de la substance adsorbable et m un exposant inférieur à l'unité et prenant la valeur limite 1 dans certains cas d'adsorption particulièrement simples où la formule d'adsorption se confond avec

la relation proposée par Langmuir dans le cas des gaz et étendue aux solutions par J. Perrin.

Effectivement nous avons constaté que tous les cas d'adsorption que nous avons étudiés pouvaient être représentés par la relation (1) qui, mise sous l'une des formes suivantes conduit à une représentation linéaire des résultats :

$$\frac{1}{s} = \frac{n}{\gamma} + \frac{1}{\gamma k x^m}$$

$$\frac{s}{x^m} = k\gamma - n k s$$

$$\frac{\gamma}{s} = n + \frac{1}{k x^m}$$

Nous avons étudié expérimentalement, en mettant en œuvre diverses méthodes physico-chimiques qui nous ont paru spécialement adaptées à ce genre de recherches, l'adsorption par du charbon animal Merck d'un certain nombre de substances organiques : alcools primaires et monoacides de la série grasse, polyalcools, polyacides, sucres, mono et polyphénols.

Dans tous les cas, nous nous sommes assuré par des expériences préalables que les phénomènes d'adsorption sont réversibles, condition nécessaire pour que soit valable la théorie qui conduit à la relation (1).

a) Pour toutes les substances examinées, le corps adsorbant se comporte comme le ferait une surface d'aire limitée que les molécules adsorbables viendraient peu à peu saturer à mesure que leur concentration augmente dans le milieu solvant; aussi, la formule de Freundlich d'un usage si fréquent dans l'étude de l'adsorption ne nous paraît pas susceptible de traduire d'une manière adéquate nos résultats expérimentaux.

b) Quant à la formule simple de Langmuir-Perrin, correspondant à la valeur 1 de l'exposant m , elle ne s'applique rigoureusement qu'à l'adsorption d'un petit nombre de substances dissoutes. Elle n'est vérifiée dans toute l'échelle des concentrations que pour les monoalcools primaires de la série grasse. En ce qui concerne les monoacides de la même série, elle ne s'applique qu'approximativement, les écarts observés, relativement faibles dans un intervalle

peu étendu de concentrations, pouvant être rattachés à la dissociation qu'éprouvent les acides en solution aqueuse, en sorte que l'adsorption ne porte pas uniquement sur un seul constituant mais sur les molécules neutres et sur les ions auxquels donne lieu cette dissociation ; la dissociation allant en croissant avec la dilution, les écarts par rapport à la formule de Langmuir-Perrin, très faibles pour les solutions concentrées, vont en s'accroissant à mesure qu'on envisage des dilutions de plus en plus grandes.

Les monoalcools primaires étudiés conduisent tous à la même valeur de la concentration γ des molécules actives sur le corps adsorbant. L'hypothèse la plus simple pour interpréter ce résultat consiste à admettre que chaque molécule active de la surface adsorbante peut fixer une molécule d'alcool, celle-ci étant orientée à la surface de séparation de la phase solide et de la phase liquide de façon que le groupement fonctionnel, dont l'affinité pour l'eau est grande, plonge dans la solution, les molécules d'alcool étant unies au charbon par l'extrémité libre de la chaîne hydrocarbonée.

Ce qui semble donner plus de poids à l'hypothèse précédente, en accord avec la théorie de Harkins, relative aux phénomènes d'adsorption qui se produisent à la surface de séparation de deux phases liquides, c'est que les concentrations d'adsorption des acides gras tendent également vers une limite commune lorsque la concentration augmente, cette limite se confondant avec celle relative aux monoalcools primaires de la série grasse.

c) Ayant déterminé pour les diverses substances examinées la valeur des coefficients qui figurent dans la formule (1), nous avons constaté que le coefficient n qui représente le nombre de molécules actives neutralisées par chaque molécule adsorbée augmente avec la complexité de cette molécule. Quant au coefficient k , il prend pour les diverses substances étudiées des valeurs qui vont en croissant avec l'adsorbabilité de ces substances par le charbon animal, ce qui justifie la dénomination de coefficient d'affinité sous laquelle nous l'avons parfois désigné.

d) Du point de vue de l'influence de la structure moléculaire sur l'adsorption, nous avons été amené à remarquer :

1° que la substitution du radical méthyl CH_3 à un atome d'hydrogène dans une molécule à chaîne longue entraîne toujours une augmentation d'adsorption d'autant plus notable que la substitu-

tion est faite plus loin des groupements fonctionnels alors que la même substitution effectuée dans le noyau benzénique d'un phénol ne modifie pas l'adsorption d'une manière sensible.

2° que la substitution du radical oxhydrile OH à un atome d'hydrogène entraîne une diminution d'adsorption des molécules adsorbables, aussi bien pour les molécules à chaîne linéaire que pour celles possédant un noyau benzénique.

II. Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons examiné les phénomènes d'adsorption relatifs à des solutions aqueuses contenant deux substances adsorbables A et B.

Si l'adsorption de ces substances envisagées isolément peut être représentée par les relations :

$$(2) \quad s_1 = \frac{k_1 \gamma x_1^a}{1 + n_1 k_1 x_1^a}$$

$$(3) \quad s_2 = \frac{k_2 \gamma x_2^b}{1 + n_2 k_2 x_2^b}$$

il résulte de considérations théoriques développées par A. Boutaric que l'adsorption des deux substances présentes simultanément dans un même milieu doit être régie par les formules :

$$(4) \quad s'_1 = \frac{k'_1 (\gamma - n_2 s'_2) x_1^a}{1 + n_1 k'_1 x_1^a}$$

$$(5) \quad s'_2 = \frac{k'_2 (\gamma - n_1 s'_1) x_2^b}{1 + n_2 k'_2 x_2^b}$$

qui conduisent à des vérifications expérimentales relativement simples lorsqu'on les met sous la forme suivante :

$$(4 \text{ bis}) \quad \frac{\gamma - n_2 s'_2}{s'_1} = n_1 + \frac{1}{k'_1 x_1^a}$$

$$(5 \text{ bis}) \quad \frac{\gamma - n_1 s'_1}{s'_2} = n_2 + \frac{1}{k'_2 x_2^b}$$

Les mesures expérimentales auxquelles nous avons procédé vérifient les relations précédentes, aux erreurs d'expériences près.

Nous avons pu les utiliser pour déterminer les coefficients d'affinité k'_1 et k'_2 des deux constituants A et B pour le corps adsorbant dans les conditions mêmes où l'on étudie leur adsorption.

Ces calculs indiquent que la constante k'_1 relative au constituant A varie avec la concentration que possède dans la solution l'autre constituant B, de même d'ailleurs que la constante k'_2 relative au constituant B varie avec la concentration que possède dans la solution le constituant A. Lorsque la constante k'_1 augmente avec la concentration du constituant B dans le milieu solvant, on constate toujours qu'inversement la constante k'_2 diminue à mesure qu'augmente la concentration du constituant A, cette loi très générale de réciprocité pouvant être considérée comme une des formes de la loi du déplacement de l'équilibre applicable aux phénomènes d'adsorption.

Une autre conclusion tout à fait générale prévue par les formules (4) et (5) est que, lorsque deux constituants A et B existent simultanément dans la solution, la présence de chacun des constituants réduit l'adsorption de l'autre et cela d'autant plus qu'il est lui-même plus adsorbable et que sa concentration dans la solution est plus grande. Il peut ainsi arriver que l'adsorption du constituant le moins adsorbable devienne négligeable lorsqu'on l'étudie en présence de concentrations suffisamment élevées de l'autre constituant.

Inversement, si l'un des constituants de la solution est un sel minéral peu adsorbable, sa présence sous de faibles concentrations n'agit que d'une manière le plus souvent insignifiante sur l'adsorption d'un constituant organique fortement adsorbable. Cependant, si la concentration du sel minéral devient considérable, il peut agir en diminuant la solubilité du composé dans le milieu aqueux (relargage), c'est-à-dire en diminuant l'affinité de l'eau pour ce constituant, ce qui entraîne un accroissement de l'adsorbabilité.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LE SPECTRE CONTINU MOLÉCULAIRE DE L'HYDROGÈNE

LU ET ACCEPTÉ :

Les membres du Jury,

L. MEUNIER

G. DÉJARDIN

M. AUMÉRAS

VU ET APPROUVÉ :

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon,*

R. DOUIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 5 mai 1939.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. LIRONDELLE.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER. — Introduction	13
CHAPITRE II. — Méthodes générales utilisées pour l'étude expérimentale de l'adsorption en phase liquide	24
CHAPITRE III. — Phénomènes d'adsorption portant sur une seule substance dissoute	34
CHAPITRE IV. — Résultats expérimentaux relatifs à l'adsorp- tion de solutions aqueuses comportant deux subs- tances dissoutes	62
CHAPITRE V. — Interprétation théorique des résultats relatifs à l'adsorption de solutions aqueuses comportant deux substances dissoutes	88
I. Cas où l'adsorption de chacun des constituants A et B obéit à la loi simple de Langmuir-Perrin	89
II. Cas où l'adsorption de chacun des constituants obéit à la loi de Langmuir-Perrin généralisée	101
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	111

